*Supplemento ordinario alla "Gazzetta Ufficiale,, n. 79 del 6 aprile 2005 - Serie generale*

*Spediz. abb. post. 45% - art. 2, comma 20/b*
*Legge 23-12-1996, n. 662 - Filiale di Roma*

DELLA REPUBBLICA ITALIANA

*PARTE PRIMA* **Roma - Mercoledì, 6 aprile 2005** SI PUBBLICA TUTTI I GIORNI NON FESTIVI

DIREZIONE E REDAZIONE PRESSO IL MINISTERO DELLA GIUSTIZIA - UFFICIO PUBBLICAZIONE LEGGI E DECRETI - VIA ARENULA 70 - 00100 ROMA
AMMINISTRAZIONE PRESSO L'ISTITUTO POLIGRAFICO E ZECCA DELLO STATO - LIBRERIA DELLO STATO - PIAZZA G. VERDI 10 - 00100 ROMA - CENTRALINO 06 85081

**N. 60**

MINISTERO DELLE POLITICHE
AGRICOLE E FORESTALI

DECRETO 21 marzo 2005.

# Metodi ufficiali di analisi mineralogica del suolo.

# SOMMARIO

## MINISTERO DELLE POLITICHE AGRICOLE E FORESTALI

# DECRETI, DELIBERE E ORDINANZE MINISTERIALI

## MINISTERO DELLE POLITICHE AGRICOLE E FORESTALI

DECRETO 21 marzo 2005.

**Metodi ufficiali di analisi mineralogica del suolo.**

IL MINISTRO DELLE POLITICHE
AGRICOLE E FORESTALI

Vista la legge 15 marzo 1997, n. 59, recante delega del Governo per il conferimento di funzioni e compiti alle regioni ed enti locali, per la riforma della pubblica amministrazione e per la semplificazione amministrativa;

Visto il decreto legislativo 4 giugno 1997, n. 143, recante conferimento alle regioni delle funzioni amministrative in materia di agricoltura e pesca e riorganizzazione dell'Amministrazione centrale;

Visto in particolare l'art. 2, comma 2 della legge predetta, laddove si stabilisce che il Ministero per le politiche agricole svolga, tra l'altro, compiti di disciplina generale e coordinamento nazionale in diverse materie, tra le quali la tutela della qualità dei prodotti agroalimentari, caratteristica dipendente in buona parte dalle condizioni di gestione del suolo e delle acque;

Visto il decreto legislativo 31 marzo 1998, n. 112, recante conferimento di funzioni e compiti amministrativi dello Stato alle regioni e agli enti locali, in attuazione del capo I della citata legge n. 59 del 1996;

Visto il decreto legislativo 30 luglio 1999, n. 300, che riforma l'organizzazione del Governo e definisce le attribuzioni del Ministero per le politiche agricole e forestali;

Visto il decreto del Presidente della Repubblica 28 marzo 2000, n. 450, concernente il regolamento di organizzazione del Ministero delle politiche agricole e forestali;

Visto il decreto ministeriale 15 marzo 2002, n. 31305/1100 che individua gli Uffici di livello dirigenziale non generale del Ministero delle politiche agricole e forestali e definisce i relativi compiti;

Visto in particolare l'art. 2, comma 5 del predetto decreto, che nell'ambito del Dipartimento della qualità dei prodotti agroalimentari e dei servizi - Direzione generale per le politiche strutturali e lo sviluppo rurale, istituisce l'Ufficio POSR VII conferendogli specifiche attribuzioni tra cui la ricostituzione dell'Osservatorio nazionale pedologico;

Visto il decreto del Ministro delle politiche agricole e forestali n. 10052 del 25 marzo 2003 con il quale è stato ricostituito il Comitato consultivo tecnico scientifico per l'Osservatorio nazionale pedologico e per la qualità del suolo agricolo e forestale, con compiti di studio e consulenza e proposizione di soluzioni operative per preservare, recuperare ed accrescere la produttività quantitativa e qualitativa dei suoli;

Considerato che tra le linee di attività del predetto Comitato è prevista anche la standardizzazione dei metodi di analisi del suolo;

Vista la Convenzione delle Nazioni unite per la lotta contro la desertificazione negoziata nel 1994 in seguito alle raccomandazioni della Conferenza delle Nazioni unite tenuta a Rio de Janeiro nel 1992, Convenzione che, ratificata dall'Italia con legge 4 giugno 1997, n. 170, riflettendo il capitolo 12 dell'Agenda 21 dedica una diffusa e particolare attenzione alle problematiche di conoscenza, difesa e salvaguardia del suolo e delle acque;

Visto il Regolamento (CE) 1257/1999 del Consiglio così come modificato dal Regolamento (CE) 1783/2003 sul sostegno comunitario allo sviluppo rurale sostenibile che, in particolare con le misure agroambientali, è inteso a promuovere forme di conduzione dei terreni agricoli compatibili con la tutela e con il miglioramento delle diverse componenti ambientali;

Visti i decreti ministeriali 11 maggio 1992 e 13 settembre 1999, con i quali sono stati approvati, riapprovati e resi ufficiali i Metodi di analisi chimica del suolo;

Visto il decreto ministeriale 10 agosto 1997 con il quale sono stati approvati e resi ufficiali i Metodi di analisi fisica del suolo;

Visto il decreto ministeriale 23 marzo 2000 di approvazione dei Metodi ufficiali di analisi delle acque per uso agricolo e zootecnico;

Visto il decreto ministeriale 8 luglio 2002 di approvazione dei Metodi ufficiali di analisi microbiologica del suolo;

Visto il decreto ministeriale 23 febbraio 2004 di approvazione dei Metodi ufficiali di analisi biochimica del suolo;

Considerato che per una valida politica nazionale di programmazione dell'uso del suolo e delle acque reflue per uso irriguo va perseguita quell'approfondita conoscenza delle caratteristiche mineralogiche del suolo che oggi è del tutto carente nei suoi vari aspetti, e che a tal fine occorre, tra l'altro, meglio definire i metodi di analisi mineralogica del suolo, nonché acquisire vantaggiosamente nell'ambito nazionale metodi già definiti in ambito internazionale da istituzioni di normalizzazione come ISO e CEN;

Considerato che il CRA - Istituto sperimentale per la nutrizione delle piante, organismo scientifico specialistico del Ministero per le politiche agricole e forestali, su incarico del Ministero stesso e nell'ambito delle iniziative del Comitato tecnico scientifico per l'Osservatorio nazionale pedologico ha definito gli accennati metodi mineralogici di analisi del suolo, giovandosi di diverse collaborazioni esterne, in particolare delle Commissioni mineralogia del suolo della Società italiana per la scienza del suolo;

Considerato che il comitato tecnico scientifico sopra richiamato, nella riunione del 7 ottobre 2005, ha espresso parere positivo sui medesimi metodi;

Ritenuto opportuno approvare e rendere ufficiali i metodi medesimi perché ne sia consentita la più diffusa utilizzazione nel territorio nazionale;

Decreta:

*Articolo unico*

Al fine di disporre di metodi di conoscenza standardizzati per la definizione delle caratteristiche mineralogiche del suolo, utilizzabili per gli scopi indicati nelle premesse, sono approvati e resi ufficiali i metodi di analisi mineralogica del suolo di cui all'allegato al presente decreto, che ne costituisce parte integrante.

Il presente decreto sarà pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* della Repubblica italiana.

Roma, 21 marzo 2005

*Il Ministro:* ALEMANNO

# I. PRETRATTAMENTO DI CAMPIONI DI SUOLO E SEPARAZIONE DELLE FRAZIONI GRANULOMETRICHE PER ANALISI MINERALOGICA

## I.1 Rimozione dei cementi

**1. Principio**
La rimozione dei carbonati avviene sfruttando la loro solubilità in acido. Per le indagini mineralogiche la dissoluzione avviene attraverso l'impiego di un acido debole o di una soluzione tamponata, come quella acido acetico-acetato di sodio a pH 4.5 (RABENHORST e WILDING, 1984), al fine di non alterare la componente fillosilicatica. L'eliminazione dei cementi organici sfrutta invece la capacità ossidante del perossido di idrogeno a 50°C, temperatura in grado di favorire l'ossidazione della sostanza organica evitando la dismutazione del reagente (KUNZE e DIXON, 1986).

**2. Reattivi**
2.1. Soluzione (1 mole · $L^{-1}$) di sodio acetato, tamponata a pH 4.5: sciogliere in $H_2O$, in bicchiere da 500 mL, 136,08 g di sodio acetato triidrato ($CH_3COONa \cdot 3H_2O$). Portare il valore di pH a 4.5 per aggiunta di soluzione diluita di acido acetico. Trasferire in matraccio tarato da 1000 mL. Portare a volume con $H_2O$.
2.2. Perossido di idrogeno ($H_2O_2$) [30% m/m in acqua ($\rho$ = 1,122)].
2.3. Etanolo ($CH_3CH_2OH$).

**3. Apparecchiatura**
3.1. Attrezzatura di laboratorio di uso comune
3.2. Agitatore elettromagnetico
3.3. Bagnomaria
3.4. Centrifuga

**4. Procedimento**
*4.1. Rimozione dei carbonati*
Trasferire in un bicchiere da 500 mL una quantità di terra fine (in genere dai 10 ai 20 g) tale da poter disporre, dopo la rimozione dei cementi, di una quantità di argilla sufficiente per le successive indagini mineralogiche. Aggiungere 100 mL della soluzione (1 mole · $L^{-1}$) di sodio acetato tamponata a pH 4.5 e agitare continuamente finché non cessa l'effervescenza. Controllare che la rimozione dei carbonati sia completa mediante successive aggiunte della soluzione di sodio acetato. Il procedimento può richiedere anche svariati giorni in quanto la velocità di dissoluzione dipende dalla quantità di carbonati, dalle dimensioni delle particelle carbonatiche e dal tipo di carbonati presenti. Completata la rimozione dei carbonati, trasferire quantitativamente il campione in un tubo da centrifuga lavando bene con $H_2O$ le pareti del bicchiere, centrifugare e allontanare per decantazione il surnatante limpido. Lavare il residuo 2 volte con $H_2O$. Nel caso si intenda procedere con l'eliminazione della sostanza organica, tralasciare la fase di lavaggio ed eseguire quanto descritto nel paragrafo successivo.

*4.2. Rimozione della sostanza organica*
Trasferire in un bicchiere da 500 mL una quantità di terra fine (in genere dai 10 ai 20 g) tale da poter disporre, dopo la rimozione dei cementi, di una quantità di argilla sufficiente per le successive indagini mineralogiche. Aggiungere $H_2O$ in quantità sufficiente ad ottenere un rapporto terra fine:acqua compreso tra 1:1 e 1:2, agitare con una bacchetta di vetro ed

aggiungere 5 mL di perossido d'idrogeno. In caso di effervescenza violenta, onde evitare perdite di campione, raffreddare il bicchiere dall'esterno sistemandolo in una vaschetta contenente acqua e ghiaccio. Ad effervescenza cessata, trasferire il bicchiere su bagnomaria riscaldato a 50-60 °C. Aggiungere ulteriori aliquote di perossido di idrogeno fino a che non si nota più formazione di schiuma. Tra un'aggiunta e l'altra far evaporare il liquido in eccesso, in modo da mantenere un rapporto compreso tra 1:1 e 1:2 tra terra fine e soluzione. In funzione della quantità di sostanza organica presente nel campione la fase di ossidazione può protrarsi anche per più giorni. La reazione può essere comunque interrotta in qualunque momento. Completata la distruzione della sostanza organica riscaldare ancora a temperatura più elevata per favorire l'allontanamento per reazione di dismutazione di eventuali eccessi di $H_2O_2$. Trasferire quantitativamente il campione in un tubo da centrifuga. Centrifugare ed allontanare per decantazione il surnatante limpido. Il materiale così ottenuto può essere trattato per la separazione delle frazioni granulometriche oppure si può procedere con la rimozione degli ossidi di ferro come descritto nel paragrafo successivo.

*4.3. Rimozione degli ossidi di ferro amorfi e cristallini*

Per quanto riguarda il procedimento si rimanda a quanto descritto nel metodo di estrazione con sodio ditionito-citrato (Metodo III.3), prestando particolare attenzione all'utilizzo di volumi di soluzione estraente adeguati alla quantità di campione da trattare. Inoltre, considerato che il campione di terra fine dopo la rimozione degli ossidi di ferro sarà sottoposto, tal quale o dopo separazione delle frazioni granulometriche, ad analisi mineralogica, è indispensabile rimuovere accuratamente i residui dei reattivi impiegati nel trattamento. A tale scopo, completata l'eliminazione degli ossidi, il campione va lavato ripetutamente con $H_2O$. Dopo ogni aggiunta di $H_2O$ è necessario agitare accuratamente, centrifugare e scartare il surnatante. Nel caso in cui dopo i primi lavaggi il surnatante non apparisse limpido per la presenza di particelle in sospensione, si consiglia o di centrifugare ad un più elevato numero di giri o di sostituire nei lavaggi successivi l'acqua con etanolo.
Alla fine del trattamento il campione di terra fine può essere sottoposto alla separazione delle frazioni granulometriche.

**5. Note**

Nel caso in cui il campione di terra fine venga sottoposto alla separazione in frazioni granulometriche senza pretrattamenti di rimozione dei cementi e ci si accorga che la presenza di questi, in particolare della sostanza organica e degli ossidi amorfi, rende difficile l'identificazione dei minerali presenti nella frazione argilla, è possibile sottoporre tale frazione ai trattamenti sopra descritti.
Di solito il trattamento con Na-ditionito-citrato viene eseguito sulla frazione granulometrica argilla con lo scopo di identificare gli ossidi ed idrossidi di ferro presenti in basse quantità attraverso il confronto dei tracciati diffrattometrici ottenuti prima e dopo il trattamento. In tal caso, oltre al trattamento di dissoluzione con DCB, può risultare efficace per l'accertamento degli ossidi a scarso ordine cristallino la dissoluzione selettiva con ammonio ossalato acido (Metodo III.4).

**6. Bibliografia**

Kunze G.W., Dixon J.B. 1986. *Pretreatment for mineralogical analysis.* In: *Methods of Soil Analysis, Part 1: Physical and Mineralogical Mehods*, 2nd Edition (A. Klute Ed.). Agronomy, 9, SSSA, Madison, WI, 91-100.

Rabenhorst M.C., Wilding L.P. 1984. *Rapid method to obtain carbonate free residues from limestone and petrocalcic materials.* Soil Sci. Soc. Am. J. 48: 216-219.

## I.2 Separazione dello scheletro dalla terra fine

**1. Principio**

Lo scheletro viene isolato e determinato per setacciatura meccanica facendo passare il campione di suolo attraverso un setaccio avente una luce netta di 2 mm. Se il suolo ha avuto origine da una roccia lapidea (calcari, graniti, ecc.), la setacciatura può essere effettuata "a secco" dopo aver provveduto ad una disgregazione meccanica del suolo (per leggera pressione manuale o in mortaio). Nel caso di suoli sviluppatisi su rocce i cui componenti primari sono poco resistenti, come nel caso delle rocce vulcanoclastiche, è preferibile procedere ad una setacciatura "in umido" dopo aver immerso il materiale in acqua e provveduto ad una sua successiva disaggregazione manuale o per agitazione meccanica.

**2. Apparecchiatura**

2.1. Attrezzatura di laboratorio di uso comune
2.2. Vibrovaglio per setacci
2.3. Setaccio metallico con luce netta delle maglie da 2 mm, completo di contenitore di raccolta e coperchio
2.4. Mortaio di porcellana
2.5. Spazzola per setacci

**3. Procedimento**

Pesare su una bilancia tecnica non meno di 500 g di suolo essiccato a temperatura ambiente. Trasferire il suolo, a porzioni di circa 100 g per volta, su un setaccio con luce netta delle maglie da 2 mm. Trasferire le frazioni che rimangono sul setaccio in un mortaio di porcellana e, con un pestello di porcellana ricoperto di gomma, rompere gli aggregati esercitando una leggera pressione in modo da non danneggiare le singole particelle. Far ripassare il materiale disgregato attraverso il setaccio da 2 mm. Essiccare in stufa a 105°C il materiale trattenuto dal setaccio e pesare su bilancia tecnica.
Particolarmente utile è l'impiego di un vibrovaglio, a secco o con l'ausilio di un flusso d'acqua.
La quantità di scheletro (S), espressa in g $kg^{-1}$ di suolo senza cifre decimali, sarà data da:

$$S = \frac{p}{P} \cdot 1000 \qquad (1)$$

dove:
p = peso del materiale trattenuto dal setaccio, espresso in grammi
P = peso del campione di suolo sottoposto all'analisi, espresso in grammi.

**4. Note**

Nel caso in cui si intenda sottoporre le particelle di scheletro ad osservazioni al microscopio ottico e/o elettronico o ad analisi della composizione chimica è conveniente lavare con acqua la frazione raccolta sul setaccio per rimuovere le particelle di terra fine rimaste aderenti.

## I.3 Separazione delle frazioni granulometriche sabbia, limo e argilla

**1. Principio**

La separazione delle frazioni granulometriche sabbia (2 – 0.02 mm), limo (0.02 – 0.002 mm) ed argilla (< 0.002 mm) presenti nel campione di terra fine, viene effettuata per setacciatura ad umido e sedimentazione gravitativa.
La scelta del metodo da impiegare dipende dalla dimensione delle particelle, pertanto quanto di seguito riportato vale qualunque sia il numero delle classi granulometriche che si intende separare ed il loro limite dimensionale.
Per la separazione, se necessario, procedere all'eliminazione delle sostanze cementanti e, successivamente, alla dispersione, che può essere condotta con metodologia chimico-fisica o con l'impiego degli ultrasuoni.

**2. Reattivi**

2.1. Soluzione (50 g $L^{-1}$) di sodio esametafosfato: pesare 40 g di sodio esametafosfato e 10 g di sodio carbonato e trasferirli in un bicchiere di vetro da 500 mL, contenente circa 250 mL di $H_2O$. Agitare su agitatore elettromagnetico fino a completa solubilizzazione dei reagenti e trasferire la soluzione in un matraccio tarato da 1000 mL. Portare a volume con $H_2O$. Determinare l'esatta concentrazione, essiccando a 105 °C dopo aver evaporato su bagnomaria un volume noto della soluzione. La concentrazione (g · $L^{-1}$) sarà data dal rapporto tra la massa pesata dopo l'essiccamento e il volume prelevato, moltiplicato per 1000.

2.2. Ammoniaca ($NH_4OH$) 30% m/m in acqua ($\rho$ = 0.892 g $mL^{-1}$)

**3. Apparecchiatura**

3.1. Attrezzatura di laboratorio di uso comune
3.2. Agitatore elettromagnetico
3.4 Agitatore ad asta
3.5 Omogenizzatore a lame rotanti (con contenitore da 1500 mL in acciaio inox munito di coperchio con guarnizione) o ad immersione (tipo Ultra Turrax per volumi da 100 a 1000 mL e munito di utensili di dispersione e contagiri)
3.6 Bicchieri di vetro di forma alta da 1500 mL
3.7 Bagno e disgregatore ad ultrasuoni
3.8 Bagnomaria
3.9 Camera o bagno termostatico
3.10 Sistema per il prelevamento della sospensione
3.11 Centrifuga
3.12 Stufa termostatata
3.13 Setacci metallici con luce netta delle maglie da 200 e 20 µm (o altri a seconda della classificazione che si intende adottare)
3.14 Capsule di porcellana

**4. Procedimento**

*4.1 Dispersione chimico-fisica*

Trasferire in un bicchiere a forma alta da 1500 mL una piccola quantità (20-30 g) di terra fine, eventualmente pretrattata per la rimozione dei cementi. Aggiungere 200 mL di $H_2O$ e 50 mL della soluzione di sodio esametafosfato. Mescolare con una bacchetta di vetro e lasciare

riposare la sospensione per 30 minuti. Trasferire la sospensione nell'omogenizzatore a lame rotanti o ad immersione e tenerla in agitazione per 5 minuti. Per evitare che il sistema si surriscaldi, omogeneizzare per 1 minuto, lasciare a riposo per 3 minuti e così via fino a completare il ciclo dei 5 minuti complessivi. Nel caso di campioni di terra fine contenenti componenti minerali molto resistenti è raccomandabile operare la dispersione per tempi più lunghi (generalmente dalle 12 alle 24 ore) utilizzando agitatori ad asta con pale in plastica.

*4.2 Dispersione con ultrasuoni*
Trasferire nel bagno ad ultrasuoni il bicchiere a forma alta da 1500 mL contenente il campione di terra fine e l'acqua. Impostare il tempo e la potenza di sonicazione, facendo attenzione ad evitare trattamenti troppo invasivi. Per evitare che nel corso della sonicazione la sospensione si riscaldi eccessivamente, è buona norma raffreddare il bicchiere dall'esterno trasferendolo ad intervalli regolari in una vaschetta contenente acqua e ghiaccio. Generalmente per una buona dispersione sono necessari da 2 a 4 cicli di sonicazione di 5 minuti ciascuno in dipendenza del tipo di campione. Campioni con contenuti maggiori di sostanza organica necessitano di tempi di sonicazione più lunghi.

*4.3 Separazione delle frazioni granulometriche per sedimentazione e setacciatura ad umido*
Dopo aver eseguito le dispersioni secondo uno dei metodi riportati, aggiungere nel bicchiere a forma alta da 1500 mL contenente la sospensione un volume di acqua tale da avere una colonna di liquido alta 10 cm. Agitare la sospensione mediante l'impiego di un agitatore a pale e sistemare il bicchiere in un bagno o in ambiente termostatato (per esempio a 20 °C). Lasciare la sospensione a riposo per il tempo necessario affinché avvenga la sedimentazione delle particelle di argilla ($\varnothing < 2$ µm) (Tabella 1). Al tempo previsto, prelevare la sospensione utilizzando un sistema di sifonamento. Durante la fase di sifonamento prestare molta attenzione a non smuovere e prelevare il materiale sedimentato sul fondo del bicchiere. Dopo il prelevamento aggiungere nuovamente $H_2O$ fino a ripristinare la colonna di 10 cm, risospendere il materiale servendosi dell'agitatore a pale e dopo il tempo prestabilito sifonare di nuovo. L'operazione va ripetuta fino a quando, dopo il tempo prefissato, la soluzione non risulta limpida. Trasferire i campioni di sospensione sifonati in grosse capsule di porcellana e far evaporare l'acqua su bagnomaria a temperature non superiori a 45 °C. In alternativa per separare la frazione argilla dall'acqua utilizzare una centrifuga (*Metodo I.4*).
Terminato il campionamento della frazione argilla, procedere alla separazione delle frazioni a granulometria superiore seguendo esattamente la stessa procedura descritta per l'argilla ed adottando i tempi stabiliti per le diverse frazioni (Tabella 1).
Dopo aver campionato la frazione limo (∅ delle particelle compreso tra 2 e 20 µm), sul fondo del bicchiere si troverà la frazione sabbia che potrà essere separata nelle componenti sabbia fine (∅ delle particelle compreso tra 20 e 200 µm) e sabbia grossa (∅ delle particelle compreso tra 200 e 2000 µm) per setacciatura, utilizzando setacci a maglie da 200 e da 20 µm. Se si dispone di un sistema automatico di setacciatura che consente l'impiego contemporaneo di più setacci è possibile eseguire rapidamente ulteriori suddivisioni della frazione sabbia. Lavare accuratamente il materiale trattenuto dai setacci, trasferirlo in capsule di porcellana e seccarlo in stufa a temperature non superiori a 45 °C.

**5. Note**
Nel caso in cui per la dispersione del campione di terra fine non si voglia utilizzare la soluzione di sodio esametafosfato, è possibile utilizzare come disperdente una soluzione di

ammoniaca 30% m/m in acqua ($\rho$ = 0.892 g $mL^{-1}$), da aggiungere goccia a goccia alla sospensione fino a scomparsa della flocculazione.
Il procedimento di dispersione che impiega gli ultrasuoni, pur non essendo sufficientemente standardizzato e applicabile a tutti i tipi di suolo (GEE E BAUDER, 1986), ha il vantaggio di consentire di ottenere una migliore rimozione delle particelle di diametro < 2 µm, che generalmente avvolgono i granuli più grandi, con una conseguente più completa separazione delle frazioni granulometriche.
Per evitare contaminazioni e nel caso di campioni caratterizzati dalla presenza di componenti poco resistenti (i.e. granuli di pomice e minerali a bassa durezza) l'impiego del bagno ad ultrasuoni è da preferire a quello dei disgregatori ad ultrasuoni. Questi ultimi devono essere utilizzati solo in caso di campioni di molto difficile dispersione. La scelta della dimensione della sonda da usare, della potenza e dei tempi di sonicazione sono fattori critici che dipendono dall'esperienza e dalla sensibilità dell'operatore. Nella maggior parte dei casi è preferibile l'impiego di sonde di 1.5 – 2 cm di diametro, con potenze e frequenza di 150 - 200 W e 20 kHz.

*Tabella 1. Tempi di sedimentazione di particelle di diverso diametro, a varie temperature, in una colonna d'acqua di 10 cm di altezza.*

| T °C | ∅ 63 µm | ∅ 32 µm | ∅ 16 µm | ∅ 8 µm | ∅ 4 µm | ∅ 2 µm |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 30 | 23" | 1' 32" | 6' 06" | 24' 25" | 1h 38' | 6h 30' |
| 29 | 23" | 1' 34" | 6' 16" | 24' 57" | 1h 39' | 6h 39' |
| 28 | 24" | 1' 35" | 6' 28" | 25' 31" | 1h 42' | 6h 48' |
| 27 | 24" | 1' 38" | 6' 31" | 26' 05" | 1h 44' | 6h 57' |
| 26 | 25" | 1' 40" | 6' 40" | 26' 41" | 1h 47' | 7h 07' |
| 25 | 25" | 1' 43" | 6' 50" | 27' 18" | 1h 49' | 7h 17' |
| 24 | 26" | 1' 45" | 6' 59" | 27' 57" | 1h 52' | 7h 28' |
| 23 | 27" | 1' 47" | 7' 10" | 28' 37" | 1h54' | 7h 38' |
| 22 | 27" | 1' 50" | 7' 20" | 29' 19" | 1h 57' | 7h 49' |
| 21 | 28" | 1' 53" | 7' 31" | 30' 01" | 2h 00' | 8h 01 |
| 20 | 29" | 1' 55" | 7' 41" | 30' 46" | 2h 03' | 8h 13 |
| 19 | 29" | 1' 58" | 7' 53" | 31' 33" | 2h 06' | 8h 25 |
| 18 | 30" | 2' 01" | 8' 05" | 32' 20" | 2h 09' | 8h 38 |
| 17 | 31" | 2' 04" | 8' 17" | 33' 10" | 2h 12' | 8h 51 |
| 16 | 32" | 2' 08" | 8' 31" | 34' 02" | 2h16' | 9h 05 |
| 15 | 33" | 2' 11" | 8' 44" | 34' 55" | 2h19' | 9h 19 |
| 14 | 33" | 2' 14" | 8' 58" | 35' 50" | 2h 23' | 9h 34 |

### 6. Bibliografia

Gee G.W. e Bauder J.W., 1986. *Particle-size analysis*. In: *Methods of Soil Analysis, Part 1. Physical and Mineralogical Methods*. II Ed. American Society of Agronomy-Soil Science Society of America, 383-411.

## I.4 Separazione della frazione argilla fine ($\rho$ < 0.2µm)

### 1. Principio

Con il nome di *argilla fine* si indica una parte della frazione granulometrica argilla del suolo caratterizzata da particelle di diametro < 0.2 µm. La separazione della *argilla fine* viene eseguita mediante centrifugazione. La deposizione delle particelle in un fluido sottoposto a centrifugazione obbedisce alla stessa legge di Stokes descritta precedentemente. In questo

caso, tuttavia, la forza di gravità aumenta in funzione della velocità e del raggio della centrifuga secondo la relazione:

$$t = \frac{\eta \log \frac{R}{S}}{3.81 N^2 r^2 (\rho_s - \rho_l)} \qquad (6)$$

dove:

t = tempo di sedimentazione espresso in secondi
η = viscosità del liquido di sedimentazione, espressa in g $cm^{-1}$ $s^{-1}$
R = distanza tra l'asse della centrifuga ed il menisco del liquido, espressa in centimetri (Figura 1).
S = altezza della sospensione nella provetta, espressa in centimetri (Figura 1)
N = numero di giri per secondo
r = raggio della particella, espressa in centimetri
$\rho_s - \rho_l$ = differenza di massa volumica delle particelle e del liquido, espressa in g $cm^{-3}$

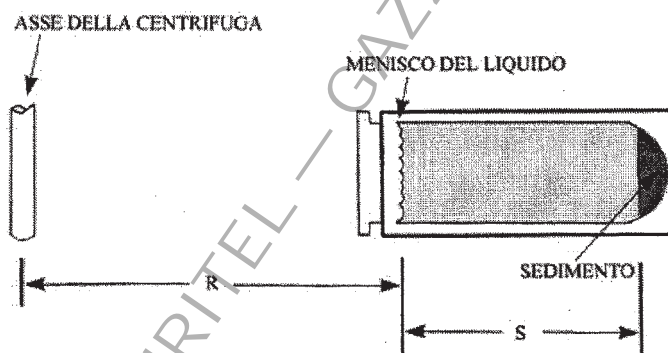



*Figura 1. Schema indicativo della distanza tra l'asse della centrifuga ed il menisco del liquido (R) e dell'altezza della sospensione nella provetta (S).*

Applicando l'equazione 6 si possono calcolare i tempi di sedimentazione delle particelle di un determinato diametro in funzione della velocità della centrifuga e del numero di giri applicato (Tabella 2). Da notare che è necessario ridurre il valore della gravità specifica per le particelle di diametro < 0.2 µm, per tener conto dell'acqua legata alle micelle argillose. Infatti, avendo le particelle molto fini un'altissima superficie specifica, la quantità di acqua adsorbita non può essere più considerata una porzione trascurabile del loro volume.

**2. Apparecchiatura**
2.1 Attrezzatura di laboratorio di uso comune
2.2 Agitatore a pale
2.3 Centrifuga
2.4 Vasca ad ultrasuoni
2.5 Stufa a ventilazione forzata

**3. Procedimento**

Trasferire in bicchiere di vetro il campione di argilla, separata dalla terra fine, aggiungere $H_2O$ e procedere ad agitazione con l'ausilio di un agitatore a pale e con l'impiego di un apparecchiatura, preferibilmente una vasca, ad ultrasuoni. Dopo aver eseguito la dispersione, trasferire la sospensione in tubi da centrifuga e centrifugare per il tempo necessario alla deposizione della frazione > 0.5 μm. Recuperare il surnatante e ripetere la centrifugazione per il tempo necessario alla deposizione della frazione > 0.2 μm. Trasferire il surnatante in una capsula di porcellana e seccarlo in stufa a temperature non superiori a 45 °C.

**4. Note**

La spesso limitata capacità dei tubi da centrifuga impone di ripetere il procedimento di separazione più volte, in funzione anche della quantità di particelle di *argilla fine* presenti.
I tempi di centrifugazione sono dettati dalle caratteristiche costruttive dello strumento a disposizione (velocità, possibilità di termostatazione, raggio della centrifuga) e calcolati sulla base dell'equazione 6.

*Tabella 2. Tempi di sedimentazione in acqua di particelle argillose sottoposte a centrifugazione per una temperatura di 20 °C, una distanza di 15 cm tra l'asse della centrifuga ed il menisco del liquido, una profondità della sospensione di 10 cm e con un sedimento dello spessore di 1 cm sul fondo del tubo da centrifuga.*

| Diametro delle particelle non sedimentate | Massa volumica reale della particella | Velocità della centrifuga | Tempo di sedimentazione |
|---|---|---|---|
| < 5.0 μm | 2.65 $g \cdot cm^{-1}$ | 300 rpm | 3' 18'' |
| < 2.0 μm | 2.65 $g \cdot cm^{-1}$ | 750 rpm | 3' 18'' |
| < 0.5 μm | 2.50 $g \cdot cm^{-1}$ | 2400 rpm | 5' 28'' |
| < 0.2 μm | 2.50 $g \cdot cm^{-1}$ | 2400 rpm | 35' 24'' |

# II. DETERMINAZIONE DELLA COMPOSIZIONE CHIMICA DEI COSTITUENTI MINERALI DEL SUOLO

**1. Oggetto**

Il presente documento fissa i metodi per la determinazione del contenuto totale di macro e microelementi in campioni di suolo, setacciati a 2 mm (terra fine), e nelle frazioni granulometriche, separate secondo la procedura riportata nel Metodo I.

## II.1 Digestione acida in apparecchiatura a microonde

**1. Principio**

Il metodo prevede la solubilizzazione del campione di suolo mediante mineralizzazione acida in apparecchiatura a microonde con miscela HF/acqua regia. Il metodo consente la determinazione di macro (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Si e Ti) e microelementi (Ag, As, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, V e Zn).

**2. Reattivi**

2.1. Acido cloridrico (HCl) [ 37% (ρ=1,168)]

2.2. Acido fluoridrico (HF) [ 40% (ρ=1,130)]

2.3. Acido nitrico ($HNO_3$) [ 65% (ρ=1,400)]

2.4. Soluzione satura di acido borico ($H_3BO_3$): pesare circa 10 g di acido borico in un bicchiere da 250 mL. Aggiungere acqua bidistillata fino ad un volume di circa 100 mL. Riscaldare e mantenere in agitazione continua per 30 minuti per favorire la solubilizzazione del reagente. Dopo raffreddamento, filtrare la soluzione.

2.5. Acqua di elevata purezza (resistività >10 MΩ cm).

**3. Apparecchiatura**

3.1. Attrezzatura da laboratorio di uso comune

3.2. Forno a microonde (potenza > 600 W) con dispositivi di chiusura e programmazione operativa

**4. Procedimento**

Macinare in mortaio di agata una aliquota rappresentativa di campione fino a farlo passare completamente attraverso un setaccio con maglie da 0,2 mm. Trasferire 0,25 g di campione nell'apposito contenitore in teflon. Aggiungere 6 mL di HCl, 2 mL di $HNO_3$ e 2 mL di HF e lasciare a riposo per un'ora. Chiudere il contenitore ed inserirlo nel forno a microonde. Impostare un ciclo operativo che assicuri la completa dissoluzione, ad esempio:

1° step 10 min a 250 W

2° step 4 min a 400 W

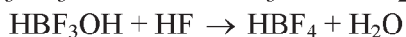
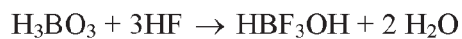
3° step 10 min a 600 W

Dopo raffreddamento aggiungere 3 mL di soluzione satura di $H_3BO_3$ e procedere ad un successivo ciclo di riscaldamento in forno per 10 minuti a 250 W. Dopo raffreddamento filtrare e travasare il contenuto in matracci tarati da 50 mL e portare a volume con acqua.

La prova in bianco viene effettuata seguendo le stesse modalità operative, ma omettendo il campione.

**5. Note**

Per motivi di sicurezza, occorre prestare particolare attenzione alla manipolazione dell'HF che è tossico per inalazione, contatto con la pelle, per ingestione e può provocare gravi ustioni. E' necessario eliminare l'eccesso di HF mediante l'aggiunta della soluzione satura di $H_3BO_3$. L'$H_3BO_3$ reagisce con HF per formare $HBF_4$ in una reazione esotermica che avviene in due stadi:

$$H_3BO_3 + 3HF \rightarrow HBF_3OH + 2\,H_2O$$
$$HBF_3OH + HF \rightarrow HBF_4 + H_2O$$

La presenza di un eccesso di $H_3BO_3$ impedisce la decomposizione di $HBF_4$ a idrossifluoborati $H_3BO_3$ e HF.

Nell'analisi di elementi in traccia (µg/g) o ultratraccia (ng/g), i pericoli legati alla contaminazione durante la fase di preparazione del campione devono essere tenuti in particolare attenzione: si rende necessario l'utilizzo di reagenti di elevato grado di purezza, la vetreria deve essere lasciata a contatto per almeno una notte con una soluzione diluita di acido nitrico e successivamente risciacquata con acqua ad elevata purezza, occorre lavare i contenitori del microonde con acido nitrico, l'ambiente del laboratorio deve essere adeguato ed è fondamentale applicare procedure di controllo analitico.

## II.2 Fusione con $Li_2B_4O_7$ o $LiBO_2$

**1. Principio**

Il metodo prevede la fusione del campione di suolo con $Li_2B_4O_7$ o $LiBO_2$ per la determinazione del contenuto totale di macro (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Si e Ti) e microelementi (Ba, Be, Bi, Co, Cr, Cs, Cu, Mn, Mo, Ni, Rb, Sc, Sr, V, W, Zn e Zr). Il metodo consente anche la determinazione del contenuto totale delle terre rare (La, Ce, Pr, Nb, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu).

**2. Reattivi**

2.1. Litio tetraborato ($Li_2B_4O_7$) o litio metaborato ($LiBO_2$)
2.2. Acido nitrico ($HNO_3$) [65% (ρ=1,400)]
2.3.Acqua di elevata purezza (resistività >10 MΩ cm).

**3. Apparecchiatura**

3.1. Attrezzatura da laboratorio di uso comune
3.2. Crogiolo di platino della capacità di 50 mL
3.3. Muffola riscaldante in grado di raggiungere una temperatura di 1100 °C.

**4. Procedimento**

Macinare in mortaio di agata una aliquota rappresentativa di campione fino a farlo passare attraverso un setaccio con maglie da 0,2 mm. Trasferire 0,25 g del campione in crogiolo di Pt. Aggiungere 1,5 g di fondente ($Li_2B_4O_7$ o $LiBO_2$) e mescolare accuratamente con una spatola in plastica. Riscaldare la miscela campione/fondente in una fornace a muffola alla temperatura di 1000°C per circa 1h. A fusione ultimata, dopo opportuno raffreddamento, porre il crogiolo in un bicchiere da 100 mL, introdurre un'ancoretta magnetica teflonata e aggiungere 25 mL di $HNO_3$ 5%. Procedere alla solubilizzazione della massa fusa riscaldando a 50-60 °C per 15-20 minuti mediante agitazione. Travasare la soluzione in un matraccio da 250 mL. Ripetere l'operazione con altri 25 mL di $HNO_3$ 5%. Lavare accuratamente il crogiolo con acqua di elevata purezza, recuperare i liquidi di lavaggio e portare a volume la soluzione finale.

Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative, ma omettendo il campione.

**5. Note**
La misura del contenuto di microelementi nella soluzione proveniente dalla fusione alcalina con $Li_2B_4O_7$ deve tenere conto delle elevate temperature di fusione (1000°C) che possono determinare perdita di elementi volatili (Hg, Se, Sb, As, Cd e Pb). Per i pericoli legati alla contaminazione durante la fase di preparazione del campione vale quanto riportato nel metodo precedente.

## II.3. Determinazione spettrometrica di macro e microelementi

**1. Principio**
La determinazione del contenuto di macro e microelementi nelle soluzioni ottenute in seguito a digestione acida o a fusione alcalina del campione può essere eseguita per spettrofotometria in assorbimento atomico con atomizzazione a fiamma (FAAS) e/o elettrotermica (GFAAS) o per spettrometria di emissione con plasma ottico induttivamente accoppiato (ICP-OES) o per spettrometria di massa con sorgente al plasma (ICP-MS).

**2. Reattivi**
2.1. Soluzioni standard commerciali a titolo noto di singolo analita (1000 mg $L^{-1}$) o multielementari (100 mg $L^{-1}$ o 10 mg $L^{-1}$).

**3. Apparecchiatura**
3.1. Spettrofotometro in assorbimento atomico con atomizzazione a fiamma (FAAS) e/o elettrotermica (GFAAS)
3.2. Spettrometro di emissione con plasma ottico induttivamente accoppiato (ICP-OES)
3.3. Spettrometro di massa con sorgente al plasma (ICP-MS)

**4. Preparazione delle soluzioni standard**
Per la preparazione della curva di taratura sono utilizzate soluzioni standard di lavoro ottenute per diluizione delle soluzioni standard commerciali a titolo noto di singolo analita (1000 mg $L^{-1}$) o multielementari (100 mg $L^{-1}$ o 10 mg $L^{-1}$). Le soluzioni standard concentrate (1000 mg $L^{-1}$) rimangono chimicamente stabili per diversi mesi, mentre le soluzioni standard di lavoro, ottenute da esse per diluizione, hanno durata inferiore (massimo 1 mese per soluzioni di 100 mg $L^{-1}$; 2-3 giorni per soluzioni di 1 mg $L^{-1}$). Per minimizzare gli effetti matrice, le soluzioni standard di lavoro devono essere preparate aggiungendo i reattivi utilizzati per la digestione/fusione dei campioni in quantità tali da ottenere nelle soluzioni standard concentrazioni confrontabili con quelle delle soluzioni da analizzare.

**5. Analisi strumentali**
*5.1. Analisi per spettrofotometria in assorbimento atomico con atomizzazione a fiamma (FAAS)*
Accendere lo strumento e lasciarlo stabilizzare per non meno di 15 minuti. Selezionare la lampada specifica per ciascun elemento (per misure in assorbimento), accenderla regolando l'intensità di alimentazione secondo quanto specificato dal costruttore, selezionare la lunghezza d'onda di lavoro (λ) e il valore idoneo di fenditura (*slit*), regolarne opportunamente la posizione. Successivamente accendere la fiamma e selezionare i flussi del gas combustibile

e del comburente. Regolare la posizione del bruciatore e il flusso di aspirazione del nebulizzatore al fine di ottenere il massimo di assorbimento di una soluzione a concentrazione nota dell'elemento di interesse.

*5.1.1. Condizioni operative consigliate*

Le condizioni operative consigliate per analisi degli elementi in FAAS sono riportate nella Tabella 1 (POTTS, 1987).

*Tabella 1. Condizioni operative consigliate per analisi degli elementi in FAAS*

| Elemento | λ(nm) | fiamma | Note |
|---|---|---|---|
| Al | 309,3 | $C_2H_2/N_2O$ | |
| Ca | 422,7 | $C_2H_2$/aria | Inteferenze da Si, AL e P - aggiunta di La. |
| | 422,7 | $C_2H_2/N_2O$ | Interferenza di ionizzazione – aggiunta K. |
| Fe | 248,3 | $C_2H_2$/aria | |
| K | 766,5 | $C_2H_2$/aria | Interferenze da metalli alcalini – aggiunta di Cs |
| Mg | 285,2 | $C_2H_2$/aria | Interferenze da Si, Al e P – aggiunta di La. |
| | 285,2 | $C_2H_2/N_2O$ | |
| Na | 589,0 | $C_2H_2$/aria | Interferenze da metalli alcalini – aggiunta di Cs |
| Mn | 279,5 | $C_2H_2$/aria | |
| Si | 251,6 | $C_2H_2/N_2O$ | Interferenze da Al – aggiunta di Al |
| Ti | 364,3 | $C_2H_2/N_2O$ | Interferenze da Al e Si – aggiunta di Al e Si |

*5.1.2. Preparazione della curva di taratura e dosaggio*

Costruire la retta di taratura a 5 livelli di concentrazione rilevando i valori di assorbimento (o emissione per Na, K, Sr) delle soluzioni standard di lavoro; verificare la linearità della curva accettando valori del coefficiente di correlazione non inferiori a 0,999 o uno scarto tipo della regressione non superiore a ±5%. Rilevare i valori di assorbanza o emissione per le soluzioni dei campioni. Utilizzando le curve di taratura predisposte, risalire dai valori di assorbanza ai valori di concentrazione.

*5.1.3. Interferenze*

Le interferenze "chimiche" più significative presenti in FAAS sono dovute alla presenza in fiamma dell'analita in esame non come atomo libero ma combinato in composti poco dissociati (fosfati o ossidi). Questo fenomeno è particolarmente pronunciato quando la temperatura della fiamma non è sufficientemente elevata da poter dissociare i composti. L'aggiunta di lantanio è in grado di mitigare l'interferenza da fosfati nelle determinazioni di Ba, Ca e Mg. In altri casi si può ovviare a queste interferenze aggiungendo sostanze complessanti.

Quando la temperatura della fiamma è sufficientemente elevata da generare l'emissione di elettroni da atomi neutri (potenziale di prima ionizzazione), si ha una sottostima dell'analita in quanto lo ione generato presenta uno spettro di assorbimento/emissione differente dall'atomo da cui proviene. Generalmente si controlla questa interferenza aggiungendo alle soluzioni una quantità in eccesso di un elemento facilmente ionizzabile (ad esempio K, Na, Li o Cs).

Occorre sempre verificare, mediante il test della diluizione se l'eventuale diversa viscosità delle soluzioni dei campioni rispetto alle soluzioni standard di lavoro non comporti una diversa efficienza di nebulizzazione e quindi un errore sistematico nel rilevare le concentrazioni.

### *5.2. Analisi per spettrofotometria in assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica (GFAAS)*

La tecnica GFAAS, per i suoi bassi limiti di rilevabilità, trova più ampia applicazione, rispetto alla tecnica FAAS, per la determinazione di microelementi o elementi in traccia.
Tenuto conto delle notevoli differenze tra le strumentazioni GFAAS disponibili in commercio, non è possibile definire condizioni operative generali, ma si consiglia di fare riferimento alle procedure indicate dalla ditte produttrici.

#### *5.2.1. Condizioni operative consigliate*

Le condizioni operative consigliate per analisi degli elementi in GFAAS sono riportate nella Tabella 2 (BETTINELLI, 1983).

*Tabella 2. Condizioni operative consigliate per analisi degli elementi in GFAAS*

| Elemento | λ (nm) | Modificatore matrice | Programma termico* | | | Intervallo linearità | LRS** | Note |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | E | I | A | (µg/L) | (µg/L) | |
| As | 193,7 | Pd+ $Mg(NO_3)_2$ | 120 | 1200 | 2100 | 5 – 100 | n.d. | Volatile; interferenze da Al; correggere sfruttando effetto Zeeman |
| | | $Ni(NO_3)_2$ | 120 | 1300 | 2300 | | | |
| Cd | 228,8 | Pd+ $Mg(NO_3)_2$ | 120 | 1000 | 1500 | 0,5–10 | 0,1 | Volatile; alcuni puntali per micropipette contengono Cd; interferenze da $Cl^-$ |
| | | $NH_4HPO_4$ | 120 | 700 | 1600 | | | |
| Co | 240,7 | | 120 | 1000 | 2700 | 5 – 100 | 1 | |
| Cr | 357,9 | $Mg(NO_3)_2$ | 120 | 1200 | 2600 | 5 – 100 | 1 | |
| Cu | 324,7 | | 120 | 1000 | 2500 | 5 -100 | 1 | |
| Mn | 279,5 | $Mg(NO_3)_2$ | 120 | 1300 | 2500 | 1 – 100 | 0,2 | |
| Mo | 313,3 | | 120 | 1400 | 2800 | 5 – 100 | 1 | Può formare carburi con effetto memoria; utilizzare tubi in grafite pirolizzata |
| Ni | 232,0 | $Mg(NO_3)_2$ | 120 | 1200 | 2700 | 5 – 100 | 1 | Non utilizzare tubi di grafite impiegati per analisi in cui è stato usato $Ni(NO_3)_2$ quale modificatore di matrice |
| Pb | 283,3 | Pd + $Mg(NO_3)_2$ | 120 | 1000 | 2000 | 5 - 100 | 1 | |
| | | $NH_4HPO_4$ | 120 | 850 | 1800 | | | |
| V | 318,4 | | 120 | 1400 | 2700 | 10–200 | 4 | Il V è refrattario e forma carburi con effetto memoria |
| Zn | 213,9 | $Mg(NO_3)_2$ | 120 | 700 | 2300 | 0,2 - 10 | 0,05 | Contaminante universale; attenzione all'analisi di basse concentrazioni |

*temperature (°C) di essiccamento (E), incenerimento (I), atomizzazione (A)
**LRS = stima indicativa del limite di rivelazione strumentale pari a 3 volte la deviazione standard di 10 letture del bianco della retta di taratura.

*5.2.2. Preparazione della curva di taratura e dosaggio*
Per la costruzione della retta di taratura e per il dosaggio degli elementi nelle soluzioni dei campioni vale quanto riportato nel paragrafo 5.1.2.

*5.2.3. Interferenze*
Quando si lavora con lunghezze d'onda inferiori a 350 nm è importante procedere alla correzione del *background*. Alcuni campioni durante la fase di atomizzazione possono assorbire o disperdere la luce generata dalla lampada. Ciò può essere causato da presenza di composti gassosi, da particelle di sale o fumo prodotte dal campione. La diminuzione del segnale porta ad una sovrastima dell'analita. Per alcuni elementi è possibile operare la correzione del *background* sfruttando l'effetto *Zeeman*.

*5.3. Analisi per spettrometria di emissione con plasma ottico induttivamente accoppiato (ICP-OES)*
La tecnica ICP-OES ha trovato ampia applicazione negli ultimi anni, rispetto alla tecnica FAAS, per la semplicità di impiego, per la possibilità di effettuare un'analisi multielementare e per i limiti di rilevabilità compresi tra quelli FAAS e GFAAS. Essa, pertanto, permette la determinazione sia di macro che di microelementi.
Anche in questo caso come nel precedente, tenuto conto delle notevoli differenze tra le strumentazioni ICP-OES disponibili in commercio, non è possibile definire condizioni operative generali, ma si consiglia di fare riferimento alle procedure indicate dalla ditte produttrici.

*5.3.1. Condizioni operative consigliate*
Le condizioni operative consigliate per analisi degli elementi con la tecnica ICP-OES sono riportate nella Tabella 3 (EPA, 6010B).

*5.3.2. Preparazione della curva di taratura e dosaggio*
Per la costruzione della retta di taratura e per il dosaggio degli elementi nelle soluzioni dei campioni vale quanto riportato nel paragrafo 5.1.2.

*5.3.3. Interferenze*
La tecnica ICP-OES presenta sia interferenze di tipo spettrale sia interferenze fisiche. Le interferenze spettrali sono di tipo additivo e sono dovute sia ad un aumento del segnale del fondo (*background*) sia a sovrapposizioni più o meno parziali dei picchi di emissione di elementi diversi. Le interferenze del primo tipo possono essere risolte eseguendo una scansione nella regione dello spettro di emissione dell'elemento analizzato e del campione. Dalla stima del profilo di emissione è possibile scegliere se eseguire una correzione per interpolazione prima e dopo il picco o solo da un lato.
E' necessario accertare, con una soluzione contenente i principali elementi della matrice in concentrazioni simili a quelle delle soluzioni dei campioni, l'assenza di segnali in corrispondenza delle lunghezze d'onda di lavoro. Le interferenze di tipo fisico si verificano nel processo di nebulizzazione e di trasporto del campione. Il cambiamento della tensione superficiale e della viscosità della soluzione porta ad una diversa efficienza di nebulizzazione. In questo caso l'interferenza è di tipo moltiplicativo e può portare ad una variazione positiva o negativa dell'accuratezza del dato. E' possibile ovviare a questo inconveniente diluendo il campione, utilizzando uno standard interno o un nebulizzatore appositamente realizzato per soluzioni ad elevato contenuto salino. L'utilizzo di uno standard interno è utile per correggere

queste interferenze solo se il comportamento dell'elemento nella matrice è paragonabile a quello dello standard interno aggiunto.
Si possono verificare "effetti memoria" dovuti a campioni con elevate concentrazioni degli elementi in esame che influenzano i valori di emissione di campioni analizzati successivamente. Questa interferenza dipende dal tipo di nebulizzatore utilizzato. Un aumento dei tempi di lavaggio fra l'analisi di due campioni successivi è, in genere, sufficiente per risolvere il problema.

*Tabella 3. Condizioni operative consigliate per analisi degli elementi con la tecnica ICP-OES*

| Elemento | λ (nm) | Ordine | LRS* (µg/L) | Concentrazione equivalente (mg/L) di potenziali interferenti presenti alla concentrazione di 100 mg/L |
|---|---|---|---|---|
| Al | 308,215 | I | 30 | Mn (0,21); V(1,4) |
| Cd | 226,502/228,802 | I | 2,3 | Fe (0,03); Ni (0,02) |
| Ca | 317,933 | I | 6,7 | Cr (0,08); Fe (0,01); Mg (0,01); Mn (0,04); Ti (0,03); V (0,03) |
| Co | 228,616/230,786 | I | 4,7 | Cr (0,03); Fe (0,005); Ni (0,03); Ti (0,15) |
| Cr | 267,716 | I | 4,7 | Fe (0,003); Mn (0,04); V (0,04) |
| Cu | 324,754 | I | 3,6 | Fe (0,003); Ti (0,05); V (0,02) |
| Fe | 259,940 | I | 4,1 | Mn (0,12) |
| K | 766,491 | I | * | |
| Mg | 279,079 | I | 20 | Ca (0,02); Cr (0,11); Fe (0,13); Mn (0,25); Ti (0,07); V (0,12) |
| Mn | 257,610 | I | 0,93 | Al (0,005); Cr (0,01); Fe (0,002); Mg (0,002) |
| Mo | 202,030 | I | 5,3 | Al (0,05); Fe (0,03) |
| Na | 588,995 | I | 19 | Ti (0,08) |
| Ni | 231,604 | II | 10 | |
| Pb | 220,353 | I | 28 | Al (0,17) |
| Si | 257,610 | | | |
| Sr | 407,771 | I | 0,28 | |
| Ti | 334,941 | | | |
| V | 292,402 | I | 5,0 | Cr (0,05); Fe (0,005); Ti (0,02) |
| Zn | 213,856 | II | 1,2 | Cu (0,14); Ni (0,29) |

*LRS = stima indicativa del limite di rivelazione strumentale pari a 3 volte la deviazione standard di 10 letture del bianco della retta di taratura (per il K è fortemente influenzato dalle condizioni operative e dalla posizione del plasma)

### *5.4. Analisi per spettrometria di massa con sorgente al plasma (ICP-MS)*

La tecnica ICP-MS ha trovato ampia applicazione negli ultimi anni, rispetto alle altre tecniche spettroscopiche, per la possibilità di effettuare un'analisi multielementare di macro e microelementi con limiti di rilevabilità inferiori a quelli della GFAAS. Tra le peculiarità della tecnica ricordiamo la possibilità di effettuare l'analisi isotopica (di analizzare cioè i diversi isotopi di un elemento), la semplicità di accoppiamento con differenti sistemi di introduzione del campione (IC-*ion chromatography*, FI-*flow injection*, HG-*hydride generation*, CE-*capillary electrophoresis*, ETA-*electrothermal atomization*, ecc.) o con tecniche che permettono la separazione delle diverse forme chimiche dell'elemento presente nella

soluzione da analizzare. Anche in questo caso si consiglia di fare riferimento alle procedure analitiche indicate dalla ditte produttrici.

### *5.4.1. Condizioni operative consigliate*

Le condizioni operative consigliate per analisi degli elementi con la tecnica ICP-MS sono riportate nella Tabella 4 (BETTINELLI et al., 2000). Nella tabella sono riportati gli isotopi di ciascun elemento in ordine decrescente di abbondanza naturale e le principali interferenze. Le masse sottolineate sono quelle utilizzate nella determinazione analitica.

*Tabella 4. Condizioni operative consigliate per analisi degli elementi con la tecnica ICP-MS*

| Elemento | Massa (u.m.a.) | Principali interferenze isobariche |
|---|---|---|
| Ag | $\underline{107}, \underline{109}$ | $^{91}Zr^{16}O^{+}$, $^{92}Zr^{16}O^{1}H^{+}$ |
| Al | $\underline{27}$ | $^{13}C^{15}N^{+}$, $^{13}C^{14}N^{+}$, $^{1}H^{12}C^{14}N^{+}$ |
| As | $\underline{75}$ | $^{40}Ar^{35}Cl^{+}$ |
| Ba | $\underline{138}$ | $^{138}Ce$ |
| Be | $\underline{9}$ | |
| Cd | $\underline{114}$, 112, 111, 110, 113, 116, 106 | $^{98}Mo^{16}O^{+}$, $^{98}Ru^{16}O^{+}$, |
| Ce | $\underline{140}$ | |
| Co | $\underline{59}$ | $^{43}Ca^{16}O^{+}$, $^{42}Ca^{16}O^{1}H^{+}$, $^{24}Mg^{35}Cl^{+}$, $^{36}Ar^{23}Na^{+}$, $^{40}Ar^{18}O^{1}H^{+}$ |
| Cr | $\underline{52}, \underline{53}$, 50, 54 | $^{35}Cl^{16}O^{1}H^{+}$, $^{40}Ar^{12}C^{+}$, $^{36}Ar^{16}O^{+}$, |
| Cu | $\underline{63}, \underline{65}$ | $^{47}Ti^{16}O^{+}$, $^{23}Na^{40}Ca^{+}$, $^{49}Ti^{16}O^{+}$, $^{40}Ar^{25}Mg^{+}$, |
| Cs | $\underline{133}$ | |
| Ga | $\underline{71}$ | $^{35}Cl^{18}O_2^{+}$, $^{36}Ar^{35}Cl^{+}$, $^{37}Cl^{16}O^{18}O^{+}$, |
| La | $\underline{139}$ | |
| Mn | $\underline{55}$ | $^{40}Ar^{14}N^{1}H^{+}$, $^{39}K^{16}O^{+}$, $^{37}Cl^{18}O^{+}$ |
| Nd | $\underline{142}$ | $^{142}Ce$ |
| Ni | 58, $\underline{60}$, 62, $\underline{61}$, 64 | $^{44}Ca^{16}O^{+}$, $^{23}Na^{35}Cl^{-}$, $^{43}Ca^{16}O^{1}H^{+}$ |
| Pb | $\underline{208}, \underline{207}, \underline{206}$, 204 | $^{190}Pt^{16}O^{+}$, $^{191}Pt^{16}O^{+}$, $^{192}Pt^{16}O^{+}$, $^{204}Hg$ |
| Rb | $\underline{85}$ | $^{36}S^{16}O^{16}O^{16}O^{1}H$ |
| Sn | $\underline{120}$ | $^{104}Ru^{16}O^{+}$, $^{104}Pd^{16}O^{+}$ |
| Ti | $\underline{48}$ | $^{36}Ar^{12}C^{+}$, $^{32}S^{16}O^{+}$, $^{34}S^{14}N^{+}$ |
| V | $\underline{51}$ | $^{34}S^{16}O^{1}H^{+}$, $^{35}Cl^{16}O^{+}$, $^{38}Ar^{13}C^{+}$ |
| W | $\underline{184}$ | $^{184}Os$ |
| Y | $\underline{89}$ | |
| Yb | $\underline{174}$ | |
| Zn | 64, $\underline{66}, \underline{68}, \underline{67}$, 70 | $^{50}Ti^{16}O^{+}$, $^{34}S^{16}O_2^{+}$, $^{35}Cl^{16}O_2^{+}$ |
| Standard Interno | | |
| In | $\underline{115}$ | |
| Rh | $\underline{103}$ | |

### *5.4.2.Preparazione della curva di taratura e dosaggio*

Per la costruzione della retta di taratura e per il dosaggio degli elementi nelle soluzioni dei campioni vale quanto riportato nel paragrafo 5.1.2.

### *5.4.3. Interferenze*

La tecnica ICP-MS presenta sia interferenze isobariche che interferenze fisiche. Le interferenze isobariche sono dovute alla formazione di ioni mono o poliatomici con lo stesso rapporto nominale di massa-carica (m/z) dell'elemento in esame. Molte delle interferenze isobariche sono state identificate e riportate in letteratura. Per le interferenze di tipo fisico si rimanda al paragrafo 5.3.3.

## 6. Espressione dei risultati

Il contenuto totale degli elementi nel suolo (terra fine) o nelle frazioni granulometriche viene espresso in mg $kg^{-1}$.
Per il calcolo viene utilizzata l'espressione:

$$C = \frac{(A - B) \cdot D \cdot V}{m}$$

dove:
C = contenuto dell'elemento nel suolo espresso in $mg \cdot kg^{-1}$;
A = concentrazione dell'elemento nella soluzione del campione, espressa in $mg \cdot L^{-1}$;
B = concentrazione dell'elemento nella soluzione della prova in bianco, espressa in $mg \cdot L^{-1}$;
D = fattore di diluizione (D = 1 se la soluzione in esame non è stata diluita);
V = volume finale espresso in mL;
m = massa del campione di suolo (terra fine) o di frazione granulometrica, espressa in grammi.
Per i macroelementi si preferisce esprimere il risultato in g $kg^{-1}$.

## 7. Bibliografia

Bettinelli M. 1983. *Determination of trace metals in siliceous standard reference materials by electrothermal atomic absorption spectrometry after lithium tetraborate fusion*. Anal. Ch. ACTA 148: 193-201.
Bettinelli M., Baffi C., Beone G.M., Spezia S. 2000. *Soil and sediment analysis by spectroscopic techniques. Part II : determination of trace elements by ICP-MS*. Atom. Spectrosc. 21: 60-70.
EPA Method 6010B. *Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*. Rev. 2 1996.
Potts P.J. 1987. *A handbook of silicate rock analysis*. Blakie and sons Ltd,.New York, pp 124.

## III. DISSOLUZIONI SELETTIVE

### 1. Oggetto

Il presente documento fissa i metodi di dissoluzione selettiva (SD) degli ossidi ed ossi-idrossidi (prevalentemente di Si, Al, Fe e Mn) e degli allumino-silicati (prevalentemente allofane ed imogolite) amorfi ai raggi X, presenti nella fase colloidale del suolo. Le determinazioni quantitative degli elementi estratti possono essere effettuate secondo i più opportuni metodi (spettrofotometria UV-VIS, assorbimento atomico, ICP) in funzione della concentrazione dell'elemento, della sensibilità del metodo e delle possibili interferenze dovute all'eccesso di reagente.

### 2. Principi metodologici delle dissoluzioni selettive (SD)

Il criterio fondante delle SD è basato sulla differente stabilità relativa delle fasi minerali, siano esse amorfe o cristalline, alla dissoluzione in vari reagenti.
L'efficienza e la specificità delle dissoluzioni selettive dipendono da numerosi fattori: di norma, a parità di condizioni chimico-fisiche del mezzo estraente, le elevate area specifica e reattività di superficie, nonché la bassa stabilità termodinamica dei materiali amorfi, determinano in questi ultimi un tasso di dissoluzione maggiore di quello che caratterizza i minerali cristallini. Giocano un ruolo fondamentale in tal senso il pH del mezzo, la temperatura ed il tempo di estrazione, l'aggressività del reagente e la sua eventuale fotosensibilità, gli effetti di *feedback* di reazione nei confronti della stabilità, l'efficienza e le proprietà tampone del reagente stesso in relazione alle condizioni redox, al grado di reazione, alla formazione di intermedi, alla riprecipitazione dei soluti. Di solito, si utilizzano rapporti reagente/campione adeguatamente elevati per minimizzare gli effetti matrice, e quindi consentire una più costante *performance* di reazione ed evitare che si raggiunga la saturazione.
E' rilevante osservare che l'adsorbimento competitivo e preferenziale di determinate specie chimiche, con particolare efficienza chelante in funzione delle specifiche interazioni di superficie con le fasi minerali, può orientare con notevole selettività la rimozione e dissoluzione di componenti sia amorfe che cristalline degli aggregati del suolo.
Le determinazioni quantitative degli elementi estratti possono essere effettuate secondo i più opportuni metodi (spettrofotometria UV-VIS, assorbimento atomico, ICP) in funzione della concentrazione dell'elemento, della sensibilità del metodo e delle possibili interferenze dovute all'eccesso di reagente.

## III.1 Metodo di estrazione con NaOH 0.5 M bollente (*i*)

### 1. Principio

Il trattamento con NaOH bollente per 2.5 minuti, particolarmente rapido ed efficace, rimuove materiali allofanici e ossidi amorfi di Si e Al, nonché kaolinite e halloisite, se il campione è stato preventivamente disidratato (HASHIMOTO E JACKSON, 1960).

**2.Reattivi**

2.1. Soluzione (0.5 moli $L^{-1}$) di sodio idrossido: sciogliere in matraccio tarato da 1 L, contenente circa 500 mL di $H_2O$ distillata, 20 g di sodio idrossido [NaOH] gocce (AR). La reazione di dissoluzione è fortemente esotermica, per cui si consiglia di operare in bagno di ghiaccio. Mescolare e, dopo raffreddamento, portare progressivamente il volume a circa 950 mL con $H_2O$. Far stabilizzare a temperatura ambiente e quindi portare a volume finale. La soluzione va conservata in bottiglia di polietilene.

**3. Procedimento**

Trasferire 50 mg del campione di argilla (< 2 µm) in un crogiolo di Ni. Aggiungere 50 mL della soluzione (0.5 moli $L^{-1}$) di sodio idrossido. Portare cautamente ad ebollizione la sospensione e lasciare reagire per 2.5 minuti. Dopo raffreddamento, trasferire quantitativamente la sospensione in un tubo da centrifuga in polipropilene da 100 mL e centrifugare a 2200 *g* per 10 minuti. Decantare o sifonare il surnatante in un pallone tarato da 200 mL. Risospendere il residuo con 50 mL di $H_2O$ distillata, ricentrifugare, recuperare l'acqua di lavaggio e aggiungerla al surnatante. Ripetere l'operazione, portare a volume a 200 mL e procedere alla determinazione di Al e Si (Al-*i*, Si-*i*) entro 24h, eventualmente conservando l'estratto in frigo. In tale caso riequilibrare a temperatura ambiente prima della determinazione.

**4. Note**

Il tempo di contatto è assolutamente critico ed il raffreddamento deve avvenire rapidamente ed in modo uniforme. Il protrarsi della reazione può portare alla dissoluzione di fasi cristalline gibbsitiche e/o di fillosilicati, ed alla formazione di para-zeoliti secondarie. E' utile ricorrere ad un bagno di ghiaccio, adoperando le opportune cautele.

**5. Bibliografia**

Hashimoto I. and Jackson M.L. 1960. *Rapid dissolution of allophane and kaolinite-halloysite after dehydration.* In: *Proceedings 7th Conference on Clays and Clay Minerals* (A. Swineford ed.), Pergamon Press, Orxford, UK, 102-103.

## III.2 Metodo di estrazione con $Na_2CO_3$ 0.5 M a freddo (*sc*)

**1. Principio**

Il trattamento con $Na_2CO_3$ a freddo rimuove materiali allofanici e ossidi amorfi di Si e Al, ma non attacca significativamente le fasi Al/Si cristalline (FOLLET ET AL., 1965). Esso richiede lunghi tempi di estrazione (16 h).

**2. Reattivi**

2.1 Soluzione (0.5 moli $L^{-1}$) di sodio carbonato: sciogliere in un matraccio tarato da 2 L, contenente circa 1000 mL di $H_2O$ distillata, 106 g di sodio carbonato anidro [$Na_2CO_3$] (AR). Portare a volume con $H_2O$. La reazione di dissoluzione è fortemente esotermica, per cui si consiglia di operare in bagno di ghiaccio. La soluzione va conservata in una bottiglia di polietilene.

**3. Procedimento**

Trasferire 100 mg del campione di argilla (< 2 µm) in un tubo da centrifuga in polipropilene da 100 mL, aggiungere 80 mL della soluzione (0.5 moli $L^{-1}$) di sodio carbonato, tappare bene e tenere in agitazione per 16 h utilizzando un agitatore satellitare in ambiente termostatato a

25 °C. Centrifugare per 10 minuti a 2200 *g* e decantare o sifonare con cautela il surnatante in un pallone tarato da 200 mL. Risospendere il residuo con 50 mL di $H_2O$ distillata, ricentrifugare, recuperare l'acqua di lavaggio e aggiungerla al surnatante. Portare a volume a 200 mL e procedere alla determinazione di Al e Si (Al-*sc*, Si-*sc*).

**4. Note**

Se l'estrazione è condotta su un campione di terra fine si può utilizzare un volume finale di 100 mL, in quanto le quantità di Al e Si rimosse sono molto più esigue di quelle dei campioni di argilla.

**5. Bibliografia**

Follett E.A.C., McHardy W.J., Mitchell B.D., Smith B.F.L. 1965. *Chemical dissolution techniques in the study of soil clays. I & II.* Clay Minerals, 6:23-43

## III.3 Metodo di estrazione con Sodio Ditionito-Citrato (*d*)

**1. Principio**

Il reattivo Na-ditionito-citrato è utilizzato per rimuovere i cosiddetti "ossidi liberi" del Fe (*free iron oxides*), ovvero le diverse forme di Fe (Fe-*d*) presenti nel suolo in specie non silicatiche (*non-silicate iron*), ma senza specifica differenziazione tra fasi minerali e organiche a differente grado di cristallinità. Il metodo è scarsamente efficace nel dissolvere le forme ben cristallizzate di magnetite e ilmenite ed anche le ematiti ben cristallizzate sono rimosse solo parzialmente. Nel caso in cui il tenore totale di ossidi sia elevato ( > 5%) e/o in presenza di goethiti ed ematiti con dimensioni afferenti alle classi tessiturali più grossolane (limo – sabbia) è opportuno ripetere il trattamento. Il reattivo ha scarsa azione distruttiva sui minerali argillosi, ma rimuove anche i complessi Fe-organici, con maggiore efficienza nei confronti di quelli contenenti $Fe^{2+}$, i complessi Al-organici e i materiali para-allofanici. Con opportune analisi comparate, la determinazione di Si, Al e Mn estratti in ditionito (Si-*d*, Al-*d*) consente anche di valutare sia i fenomeni di adsorbimento di tali specie sugli ossidi di Fe, sia le sostituzioni di Al per Fe in goethite ed ematite.

**2. Reattivi**

Metodo Ufficiale n°IX.2, Supplemento G.U. n° 248 del 21.10.1999

**3. Procedimento**

Metodo Ufficiale n°IX.2, Supplemento G.U. n° 248 del 21.10.1999

## III.4 Metodo di estrazione con Ammonio Ossalato Acido (o)

**1. Principio**

L'$NH_4$-ossalato rimuove efficacemente sia gli allumino-silicati amorfi e paracristallini, quali materiali allofanici e para-allofanici ed imogolite, sia ossidi (Al-*o*, Fe-*o*, Mn-*o*, Si-*o*) a scarso ordine cristallino, inclusi quelli legati alla sostanza organica in complessi umo-minerali, in particolare i fulvati. I silicati ben cristallizzti non vengono attaccati, ma può essere rimossa parte del *vetro vulcanico*. In relazione agli ossidi di Fe, il trattamento in ossalato rimuove efficacemente ferridrite e lepidocrocite a scarso ordine cristallino, mentre risulta più stabile la feroxite; il metodo può rimuovere anche la magnetite litogenica, a causa della presenza di $Fe^{2+}$ strutturale, e silicati facilmente alterabili quali l'olivina. Per contro, goethite, ematite e lepidocrocite ben cristallizzata non vengono significativamente solubilizzate, a meno che non

sia concomitantemente presente una fonte di $Fe^{2-}$, quale ad esempio la siderite. Ossidi di Mn ben cristallizzati possono essere parzialmente dissolti.

**2. Reattivi**
Metodo Ufficiale n°IX.3, Supplemento G.U. n° 248 del 21.10.1999

**3. Procedimento**
Metodo Ufficiale n°IX.3, Supplemento G.U. n° 248 del 21.10.1999

## III.5 Metodo di estrazione con Sodio Pirofosfato (p)

**1. Principio**
Il trattamento con pirofosfato, di norma utilizzato ai fini della caratterizzazione della sostanza organica del suolo, consente di stimare con buona approssimazione le aliquote di Fe e Al (Fe-*p*, Al-*p*) presenti come fasi amorfe complessate dalle sostanze umiche. Tali quantità possono essere sovrastimate in presenza di ferridrite finemente suddivisa o goethite poco cristallizzata. Il pirofosfato non dissolve significativamente silicati ed ossidi ben cristallizzati, ma può attaccare parzialmente gli ossidi di Mn.

**2. Reattivi**
Metodo Ufficiale n°IX.4, Supplemento G.U. n° 248 del 21.10.1999

**3. Procedimento**
Metodo Ufficiale n°IX.4, Supplemento G.U. n° 248 del 21.10.1999

## III.6 Metodo di estrazione con Citrato-Ascorbato (ca)

**134. Principio**
Il metodo è particolarmente indicato per la rimozione delle forme scarsamente cristalline del Fe, in particolare la ferridrite, dal momento che è scarsamente aggressivo sia nei confronti degli altri ossidi di Fe magnetite, goethite ed ematite, sia nei confronti di allumino-silicati a scarso ordine cristallino quali allofane e imogolite (REYES E TORRENT, 2003).

**2. Reagenti**
2.1. Soluzione di sodio citrato-sodio ascorbato a pH 6: preparare una soluzione madre 0.2 moli $L^{-1}$(58.82 g $L^{-1}$) di trisodio citrato diidrato [$C_6H_5O_7Na_3 \cdot 2H_2O$] ed aggiungere sotto costante agitazione acido *l*-ascorbico solido [$C_6H_8O_6$] fino a portare il pH della soluzione a 6.0±0.1 (occorrono 7.6-8.4 g di acido ascorbico per litro di soluzione madre).
2.2. Soluzione (0,2%) di Superfloc: sciogliere in $H_2O$, in matraccio tarato da 50 mL, 100 mg di "Superfloc" 16 poliacrilammide (agente flocculante). Per favorire la solubilizzazione del prodotto, agitare al buio per circa 16 ore. Portare a volume con $H_2O$. La soluzione può essere conservata, al buio, per non più di una settimana. "Superfloc" è fornito dalla Ditta Cytec Industries, Inc., West Paterson, NJ, USA.

**3.Procedimento**
Pesare 1000 mg del campione di terra fine (< 2 mm) in un tubo da centrifuga in polipropilene da 60-65 mL, aggiungere 50 mL della soluzione sodio-citrato-ascorbato a pH 6.0 e tenere in agitazione energica (2 cicli per secondo) per 16 h su agitatore oscillante. Aggiungere tre gocce

di Superfloc 0.2%, agitare brevemente e centrifugare a 2500-3000 rpm per 15 min. Trasferire 10-25 mL di surnatante in matracci rispettivamente da 50-100 mL, portare a volume con $H_2O$ e procedere alla determinazione del Fe (Fe-*ca)*.

**4. Note**

La soluzione estraente è ben tamponata nel caso di suoli calcarei; per suoli non calcarei aggiungere 50 mg di $CaCO_3$ per 50 mL di soluzione estraente.

La quantità ideale di Fe estraibile presente nel campione non dovrebbe essere superiore a 15 mg; in caso contrario ridurre la massa del campione in analisi.

Per evitare fenomeni di ossidazione del reattivo, il volume d'aria libera nel tubo non dovrebbe essere superiore a 15 mL.

Nel caso in cui non si disponga di idonei alloggiamenti per centrifugare direttamente i tubi di reazione, trasferire 25-50 mL di estratto in un tubo da centrifuga rispettivamente da 50 o 100 mL, aggiungere tre gocce di Superfloc 0.2% e centrifugare a 2500-3000 rpm per 15 min; trasferire 10-25 mL di surnatante in matracci rispettivamente da 50-100 mL, portare a volume con $H_2O$ e procedere quindi alla determinazione del Fe.

La diluizione finale del campione deve essere programmata in funzione della pesata iniziale e degli eventuali trasferimenti dell'estratto. Il surnatante da analizzare deve essere limpido; in taluni casi può essere necessario ultrafiltrare a 0.22 μm e/o ultracentrifugare a 1000 – 1500 g;

La determinazione colorimetrica del Fe con *o*-fenantrolina a 508 nm è di norma più precisa e sensibile rispetto a quella effettuata in AAS, soprattutto per basse concentrazioni.

**5. Bibliografia**

Reyes J., Torrent J. 1997. *Citrate-Ascorbate as a Highly Selective Extractant for Poorly Crystalline Iron Oxides.* Soil Sci. Soc. Am. J. 61:1647-1654.

## III.7 Metodo di estrazione sequenziale con NaOH-idrossilammina-ditionito citrato

**1. Principio**

La procedura di dissoluzione sequenziale NaOH-idrossilammina-ditionito consente la caratterizzazione degli ossidi di Mn, in particolare birnessite e litioforite, in presenza di ossidi di Al e Fe: l'attacco con NaOH rimuove la gibbsite e concentra gli altri componenti, il trattamento con idrossilammina dissolve la birnessite a 25°C e la litioforite a 60°C, mentre la goethite viene solubilizzata dal ditionito (TOKASHIKI ET AL., 2003).

**2. Reattivi**

2.1. Soluzione (5.0 moli $L^{-1}$) di sodio idrossido: predisporre un becker da 1 L, preferibilmente di polietilene, in un bagno di ghiaccio. Aggiungere circa 500 mL di $H_2O$ distillata e, con molta cautela, 200 g di sodio idrossido [NaOH] gocce (AR). Mescolare e, dopo raffreddamento, trasferire quantitativamente in un matraccio da 1 L, risciacquando più volte, e portare progressivamente il volume a circa 950 mL con $H_2O$. Far stabilizzare a temperatura ambiente e quindi portare a volume finale. La soluzione va conservata in bottiglia di polietilene.

2.2. Soluzione (0.1 moli $L^{-1}$) di idrossilammina cloridrica (cloruro di idrossilammonio): sciogliere in un matraccio tarato da 1 L, contenente circa 500 mL di $H_2O$ distillata, 6.95 g di idrossilammina cloridrica [$NH_2OH{\cdot}HCl$] (99%). Portare a volume con $H_2O$.

2.3. Soluzione estraente di sodio ditionito e sodio citrato: Metodo Ufficiale n°IX.2, Supplemento G.U. n° 248 del 21.10.1999
2.4. Acido nitrico ($HNO_3$) [65% (ρ=1,400)]
2.5. Acido perclorico ($HClO_4$) [65% (ρ=1,606)]

**3. Procedimento**

Per ciascun campione, preparare un *batch* di 5 determinazioni in serie (4 trattamenti + 1 bianco), pesando 100-500 mg di terra fine (< 2 mm) in tubi da centrifuga in teflon da 100 mL.
Separare un tubo (A: bianco) e aggiungere ai quattro rimanenti 50 mL della soluzione (5.0 moli $L^{-1}$) di sodio idrossido, sonicare per 10 s, e tenere a bagnomaria per 1 h a 90-95°C per dissolvere gibbsite e allumino-silicati amorfi. Raffreddare a temperatura ambiente e centrifugare per 15 min a 1500 g. Decantare il surnatante per le successive determinazioni, allontanare l'eccesso di NaOH risciacquando i residui con 10 mL di $H_2O$ e sonicando.
Separare un tubo (B: NaOH-trattato) e aggiungere ai tre rimanenti 50 mL della soluzione (0.1 moli $L^{-1}$) di idrossilammina , agitare per 10 min a 25°C per dissolvere la birnessite. Centrifugare, decanatare e risciacquare il residuo sonificando c.s.
Separare un tubo (C: $NH_2OH$-trattato a 25°C) e aggiungere ai due rimanenti 50 mL della soluzione (0.1 moli $L^{-1}$) di idrossilammina , agitare per 30 min a 60°C per dissolvere la litioforite. Raffreddare a temperatura ambiente, e centrifugare, decanatare e risciacquare il residuo sonicando c.s.
Separare un tubo (D: $NH_2OH$-trattato a 60°C) e aggiungere al rimanente 50 mL della soluzione estraente di sodio ditionito e sodio citrato, agitare per 15 min a 80 °C per dissolvere la goethite. Raffreddare a temperatura ambiente, centrifugare e decantare il surnatante (E: DC-trattato).
Per i surnatanti C, D e E procedere preliminarmente alla digestione umida, portando a 100 mL con $H_2O$ e trattando con $HNO_3$. e $HClO_4$. fino a totale digestione. Riprendere e portare a volume con $H_2O$.
Procedere all'analisi elementare degli estratti.

**4. Note**

Il metodo è stato originariamente messo a punto per l'analisi di noduli di Mn; le quantità e i volumi sono stati rapportati alla terra fine.

**5. Bibliografia**

Tokashiki Y., Hentona T., Shimo M., Vidhana Arachchi L.P. 2003. *Improvement of the Successive Selective Dissolution Procedure for the Separation of Birnessite, Lithioforite, and Goethite in Soil Manganese Nodules*. Soil Sci. Soc. Am. J. 67:837-843.

## III.8 Interpretazione dei risultati

La presenza nel campione di materiali allofanici può essere stimata sulla base del rapporto (Al-*o* – Al-*p*)/Si-*o*, ed il contenuto nel campione di materiali allofanici in base alle quantità di Si-*o* estratte, assumendo per tali materiali una concentrazione fissa di Si pari a 14%. Una formula alternativa è data da:

$$\% \text{ Allofane} = 100 * \text{Si-}o / \{23.4 - 5.1*(\text{Al-}o - \text{Al-}p) / \text{Si-}o\}$$

Tale formula è più corretta in quanto tiene conto anche dell'Al amorfo, ma può portare a errore di stima nel caso in cui siano presenti quantità apprezzabili di gibbsite ed opale. L'approssimazione di stima migliora se ai valori di Al-*o* e Si-*o* vengono sottratti i rispettivi

valori di Al-*ca* e Si-*ca*.
La presenza di ossidi "liberi" di Fe (*free iron*) può essere stimata sulla base della quantità di Fe-*d* estratta; i materiali "petroferrici" hanno contenuti di ossidi di Fe liberi, ≥ 30% ($Fe_2O_3$ = 1.43 * Fe-*d*).
Il contenuto di Fe-*ca* fornisce con buona approssimazione una stima del contenuto di ferridrite (% ferridrite = %Fe-*ca* * 1.7).
Il rapporto (Al-*p* + Fe-*p*) / (Al-*d* + Fe-*d*) è utile nell'identificazione degli orizzonti umo-spodici degli Spodosols [(Al-*p* + Fe-*p*) / (Al-*d* + Fe-*d*) > 0.5]; in questi stessi orizzonti, il rapporto (Al-*p* + Fe-*p*) / argilla è tipicamente maggiore di 0.2.
Il valore della somma (Al-*o* + 0.5 Fe-*o*) è criterio discriminante per l'attribuzione delle proprietà andiche; esso deve essere ≥ 2% se il suolo contiene vetri (*volcanic glass*) in misura inferiore al 5%, e ≥ 0.4 % se il contenuto di vetri è > 30%.
Il rapporto Fe-o/Fe-d, definito *active iron ratio,* quantifica la frazione più o meno "attiva", e fornisce una stima del grado di "cristallinità" o, per converso, di alterazione degli ossidi di Fe liberi e, indirettamente, dello stato evolutivo del suolo; il valore di tale rapporto infatti diminuisce all'aumentare del grado di alterazione del suolo; analogamente, il rapporto Fe-*d*/Fe-*totale* quantifica l'aliquota di Fe rilasciata dai minerali primari in seguito ad alterazione e quindi riprecipitata come fase discreta secondaria; elevati valori di tale rapporto, > 0.8, sono tipici di suoli fortemente alterati.

## III.9 Schematizzazione delle diverse procedure di estrazione selettiva

Nelle tabelle 1, 2 e 3 vengono schematizzate le procedure di estrazione selettiva considerate.

*Tabella 1. Procedure di estrazione selettiva impiegate per la caratterizzazione di ossidi di Al, Si ed allumino-silicati*

| Elemento | Reattivo[1] | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | *i* | *sc* | *d* | *o* | *p* |
| Al | | | | | |
| Ossidi cristallini | +++ | + | + | - | - |
| Ossidi non cristallini | +++ | +++ | +++ | +++ | + |
| Complessi organici | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ |
| Si | | | | | |
| Silice cristallina | + | - | - | - | - |
| Silice opalina | +++ | + | - | - | - |
| Al + Si | | | | | |
| Fillosilicati | + (++) | - | - (+) | - (+) | - |
| Allofane | +++ | + | + | +++ | + |
| Imogolite | +++ | + | + | +++ (++) | + |
| para-Allofane | +++ | +++ | +++ | +++ | + |

[1] *i*: sodio idrossido a caldo; *sc*: sodio carbonato a freddo; *d*: ditionito; *o*: ossalato; *ca*: citratoascorbato; *p*: pirofosfato; selettività: - = nulla; + = scarsa; ++ = media; +++ = elevata.

*Tabella 2. Procedure di estrazione selettiva impiegate per la caratterizzazione di ossidi di Fe*

| | Reattivo[1] | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | *i* | *sc* | *d* | *o* | *ca* | *p* |
| Ossidi cristallini | - | - | +++[2] | - (+)[3] | - | - |
| Ossidi non cristallini | - | - | +++ | +++[4] | +++[5] | +[6] |
| Complessi organici | - | - | +++ | +++ | +++ | +++ |

[1] *i*: sodio idrossido a caldo; *sc*: sodio carbonato a freddo; *d*: ditionito; *o*: ossalato; *ca*: citrato-ascorbato; *p*: pirofosfato; selettività: - = nulla; + = scarsa; ++ = media; +++ = elevata.
[2] tranne magnetite e ilmenite ben cristallizzate; goethiti e ematiti grossolane e/o ben cristallizzate sono rimosse parzialmente;
[3] la magnetite può essere significativamente solubilizzata;
[4] la feroxite è parzialmente stabile;
[5] prevalentemente ferridrite;
[6] essenzialmente ferridirite e goethite;

Sulla base delle differenti selettività dei reattivi, si stima che il Fe sia rimosso prevalentemente da:

(Fe-*d*) ≈ ossidi liberi a vario grado di cristallinità, esclusa magnetite/ilmenite, e forme organiche
(Fe-*o*) ≈ forme amorfe e organiche, in parte da magnetite
(Fe-*ca*) ≈ ferridrite e forme organiche
(Fe-*p*) ≈ forme organiche
(Fe-*d*) - (Fe-*o*) ≈ goethite, ematite, lepidocrocite ben cristallizzate
(Fe-*d*) - (Fe-*p*) - (Fe-*ca*) ≈ ossidi a vario grado di cristallinità esclusa le ferridrite
(Fe-*o*) – (Fe-*p*) ≈ forme inorganiche a scarso ordine cristallino (ferridrite, goethite, ematite, lepidocrocite)
(Fe-*o*) - (Fe-*p*) - (Fe-*ca*) ≈ ossidi a scarso ordine cristallino (goethite, ematite, lepidocrocite, feroxite) esclusa la ferridrite

*Tabella 3. Procedure di estrazione selettiva impiegate per la caratterizzazione di ossidi di Mn*

| | Reattivo[1] | |
|---|---|---|
| | *Idrossilammina 25°C* | *Idrossilammina 60°C* |
| Birnessite | +++ | +++ |
| Litioforite | - | +++ |

[1] selettività: - = nulla; + = scarsa; ++ = media; +++ = elevata.

# IV. DIFFRATTOMETRIA A RAGGI X

**1. Oggetto**

Il presente documento fissa i metodi per la determinazione qualitativa e quantitativa dei minerali argillosi del suolo mediante impiego della diffrattometria a raggi X

## IV.1 Analisi mineralogica qualitativa

**1. Principio**

La diffrattometria a raggi X consente l'identificazione, nonché la definizione della struttura cristallina, dei minerali presenti nella frazione argillosa del suolo. A tal fine il campione di argilla da analizzare, orientato preferenzialmente su un apposito supporto sistemato al centro del goniometro, può ruotare ed essere investito dai raggi-X secondo angoli diversi. Il campione di argilla viene sottoposto a specifici trattamenti termici, di saturazione e di solvatazione con alcoli o altri composti organici, che permettono di identificare i diversi fillosilicati. Anche se il preparato non è ottimale per l'identificazione dei minerali non fillosilicatici o di minerali secondari, nella maggior parte dei casi è possibile con questo sistema individuare anche questi componenti, se presenti nella frazione argillosa del suolo. Il procedimento che si riporta consente l'identificazione delle più importanti famiglie di fillosilicati. Nel caso sia indispensabile una più dettagliata caratterizzazione sarà necessario rivolgersi a laboratori specializzati.

Il metodo consiste nel mettere a confronto i tracciati diffrattometrici ottenuti analizzando il campione saturato con magnesio (Mg) e con potassio (K), trattato con glicole etilenico (EG) e riscaldato a 550°C.

**2. Reattivi**

2.1 Glicole etilenico: reattivo puro per analisi

2.2 Soluzione di cloruro di magnesio 2 N: pesare in un bicchiere da 800 mL 203.3 g di $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, aggiungere 600 mL di acqua deionizzata e agitare su agitatore magnetico o con bacchetta di vetro. Trasferire quantitativamente in matraccio tarato da 1 litro e portare a volume con acqua deionizzata.

2.3 Soluzione di cloruro di potassio 2 N: pesare in un bicchiere da 800 mL 149.1 g di KCl, aggiungere 600 mL di acqua deionizzata e agitare su agitatore magnetico o con bacchetta di vetro. Trasferire quantitativamente in matraccio tarato da 1 litro e portare a volume con acqua deionizzata.

**3. Apparecchiatura**

3.1 Diffrattometro a raggi X

3.2 Centrifuga

3.3 Agitatore

3.4 Vetrini portaoggetti da microscopia (o altro supporto adatto in funzione del diffrattometro utilizzato)

3.5 Bilancia analitica o tecnica a tre cifre decimali

3.6 Bagno o sonda ad ultrasuoni

3.7 Essiccatori

3.8 Pompa da vuoto
3.9 Muffola
3.10 Stufe
3.11 Micropipetta
3.12 Provette da centrifuga

**4. Procedimento**
Il procedimento descritto è adatto a supporti con superficie di circa 9 $cm^2$ (un vetrino portaoggetti tagliato a metà); è ovviamente possibile adattare le quantità alle dimensioni di altri supporti, mantenendo inalterata la concentrazione della sospensione.
Pesare circa 25 mg di argilla in provetta resistente alla centrifugazione, aggiungere 5 mL di soluzione 2 N di $MgCl_2$, agitare per 30', centrifugare e scartare il surnatante. Ripetere l'operazione altre 2 volte. Procedere quindi all'eliminazione dell'eccesso di sale aggiungendo aliquote di 2 mL di acqua deionizzata, agitando fino a completa dispersione, centrifugando e scartando il surnatante. Ripetere l'operazione fino a quando la sospensione non flocula più e sonicare. Prelevare la sospensione con micropipetta e depositarla su vetrino da microscopio, precedentemente tagliato a metà, lavato con acetone e asciugato.
Pesare in un'altra provetta altri 25 mg di argilla e aggiungere 5 mL di soluzione di KCl 2 N. Procedere come per la saturazione magnesiaca e preparare un secondo vetrino. Lasciare asciugare i due vetrini su un piano esente da vibrazioni a temperatura ambiente e registrare il primo (Mg) ed il secondo tracciato diffrattometrico (K). Al termine della scansione introdurre il vetrino con argilla Mg-saturata sul piano superiore di un essiccatore contenente glicole etilenico puro, fare il vuoto e porre l'essiccatore in una stufa a 60 °C per almeno 16 ore. Al termine della solvatazione lasciare raffreddare senza aprire l'essiccatore poi effettuare la terza scansione, con le stesse condizioni strumentali della prima, ottenendo il diffrattogramma EG.
Inserire quindi il vetrino in muffola per 2 ore da quando viene raggiunta la temperatura di 550°C, raccogliendo, dopo adeguato raffreddamento, il quarto tracciato diffrattometrico (550°).
Si raccomanda di annotare la posizione dei vetrini nell'essiccatore in quanto i vapori di glicole etilenico solubilizzano l'inchiostro di molte penne vetrografiche. Lo stesso accorgimento è necessario per il passaggio dei vetrini in muffola. Se si utilizzano vetrini con banda molata bianca si può utilizzare questa zona per scrivere con una matita la cui traccia è resistente ai solventi e al calore.

**5. Condizioni strumentali**
L'intervallo di angoli da esaminare per l'identificazione dei fillosilicati su campioni orientati è abbastanza limitato, tale da permettere una ragionevole rapidità di esecuzione abbinata ad una raccolta accurata dei dati.
A tale scopo si consiglia una scansione da 2 a 35° 2θ con l'utilizzo di lampade con anticatodo di rame o di cobalto ed una velocità di circa 1,5° 2θ $min^{-1}$. La velocità di scansione può essere ovviamente aumentata o diminuita in funzione dei risultati ottenuti. Per ottenere picchi di diffrazione più regolari si può utilizzare una scansione a step, utilizzando degli intervalli di 0.02° 2θ con un tempo di 2-4" per ogni intervallo.
A causa della presenza di riflessioni diagnostiche a bassi angoli, si consigliano fenditure molto strette: divergente (DS) 0.5° 2θ, ricevente (RS) 0.15 mm e convergente (AS) 0.5° 2θ.

**6. Interpretazione dei risultati**

Il confronto tra i tracciati diffrattometrici ottenuti permette di identificare la presenza nel campione di illiti, di minerali espandibili (smectiti e vermiculiti a bassa carica) e di cloriti. Sovente si possono identificare anche le vermiculiti e le caoliniti.

Secondo quanto riportato in tabella 1, l'illite si evidenzia dalla presenza di un picco, più o meno allargato in funzione del grado di alterazione del minerale, a 1.0 nm nel diffrattogramma ottenuto sul campione Mg, la presenza di minerali espandibili dalla comparsa di una riflessione a valori di 1.6-1.7 nm dopo solvatazione con EG, le cloriti mantengono la riflessione a 1.4 nm dopo riscaldamento a 550 °C, anche se l'intensità del picco può talvolta essere piuttosto bassa in funzione del contenuto in ferro e del grado di alterazione. Le vermiculiti si identificano dall'aumento di intensità del picco a 1.0 nm e dalla corrispondente diminuzione in intensità del picco a 1.4 nm nel diffrattogramma ottenuto dopo saturazione potassica rispetto al diffrattogramma Mg. E' da notare che in presenza di polimeri di Al nell'interstrato della vermiculite o in caso di carica di strato bassa, tale riduzione del valore della spaziatura basale o collasso dell'interstrato può non essere completo. Ciò non consente di escludere con certezza la presenza di minerali della famiglia delle vermiculiti, ma solo di quella delle vermiculiti *sensu stricto*.

Dal diffrattogramma ottenuto dopo riscaldamento a 550 °C è altresì possibile ottenere indicazioni circa la presenza di caolinite grazie alla scomparsa del picco a 0.72 nm. La scomparsa della riflessione *001* della caolinite può però essere mascherata dalle riflessioni di secondo ordine di alcune cloriti eventualmente presenti. Si consiglia pertanto l'identificazione della caolinite in base alla scomparsa della sua riflessione *002* a 0.357 nm, ben separata dalla riflessione *004* delle cloriti. Poiché le riflessioni delle cloriti possono venire alterate dal trattamento termico, l'identificazione della caolinite è certa solo in assenza di componenti cloritiche.

Tra i fillosilicati meno frequenti alcuni possono essere facilmente identificati sulla base della presenza di picchi caratteristici e stabili ai vari trattamenti: i serpentini vengono identificati dalla presenza del picco a 0.73 nm, il talco per il picco a 0.93 nm, mentre con questo metodo non è possibile identificare l'halloysite. Tra i silicati appartenenti ad altre classi si possono identificare il quarzo e il gruppo dei feldspati, nonché alcuni carbonati, solfati e solfuri (Tabella 2). Per l'identificazione di questi minerali si rimanda a testi specializzati (e.g. BRINDLEY E BROWN, 1992; MOORE E REYNOLDS, 1989) o ad opportuni database mineralogici.

*Tabella 1. Spaziature basali (in nm) caratteristiche dei principali fillosilicati del suolo e di alcuni fillosilicati accessori. Mg = campione Mg-saturato, K = campione K-saturato, EG = campione trattato con glicole etilenico, 550 °C = campione riscaldato a 550 °C.*

| | Mg | K | EG | 550 °C |
|---|---|---|---|---|
| Illiti | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| Minerali espandibili * | 1.4 | 1.2 | 1.6-1.7 | 1.0 |
| Vermiculiti | 1.4 | 1.0 | 1.4 | 1.0 |
| Cloriti | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 |
| Caoliniti | 0.72 | 0.72 | 0.72 | --- |
| Serpentini | 0.73 | 0.73 | 0.73 | 0.73 |
| Talco | 0.93 | 0.93 | 0.93 | 0.93 |
| Pirofillite | 0.92 | 0.92 | 0.92 | 0.92 |

* con il temine "minerali espandibili" si intendono smectiti e vermiculiti a bassa carica

*Tabella 2. Riflessioni diagnostiche di alcuni minerali secondari*

| Minerale | Riflessione più intensa (nm) | Altre riflessioni diagnostiche (nm) |
|---|---|---|
| Quarzo | 0.334 | 0.426 |
| Albite | 0.319 | |
| Anortite | 0.318 | |
| Microclino | 0.325 | |
| Ortoclasio | 0.331 | |
| Calcite | 0.303 | |
| Dolomite | 0.289 | |
| Gesso | 0.761 | |
| Pirite | 0.271 | |
| Jarosite | 0.509 | 0.311; 0.308 |

Molto spesso nel suolo i fillosilicati si presentano sotto forma di minerali a strati misti o *mixed-layer*, con caratteristiche intermedie tra quelle delle componenti mineralogiche che li formano. L'interstratificazione può essere di tipo regolare (unità o pacchetti di unità ripetute sempre nella stessa sequenza, tipo ABABAB o ABBABB) o irregolare (quando la probabilità di trovare un'unità B dopo un'unità A è la stessa di trovare una coppia di unità A). L'identificazione dei minerali interstratificati irregolari è molto difficile e richiede competenze altamente specifiche, quella degli interstratificati regolari, se limitata agli interstratificati regolari composti da ripetizioni di singole unità, è più semplice, anche se occorre molta cautela nell'interpretazione dei risultati che possono adattarsi a combinazioni di più specie.
Nei mixed-layer regolari i piani reticolari presentano ampiezza doppia rispetto a quella delle singole specie. Così, ad esempio, i minerali formati dalla mica regolarmente alternata con la vermiculite, con la clorite o con la montmorillonite, e saturati con Mg, presentano riflessioni basali d(001) a 2.4 nm, corrispondenti alla somma delle riflessioni basali delle singole specie (1.0 nm + 1.4 nm, rispettivamente). La riflessione di secondo ordine 002 (1.2 nm) ricadrà, pertanto, nel range di angoli esaminato per l'identificazione delle specie singole. Dall'esame dei tracciati post trattamenti si può identificare i componenti del minerale interstratificato (Tabella 3)

*Tabella 3. Esempi di riflessioni diagnostiche (distanze solo indicative) di minerali interstratificati regolari*

| | Mg | K | EG | 550 °C |
|---|---|---|---|---|
| Illite-vermiculite | 1.2 | 1.0 | 1.2 | 1.0 |
| Illite-clorite | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 |
| Illite-minerali espandibili | 1.2 | 1.1 | 1.3 | 1.0 |
| Clorite-vermiculite | 1.4 | 1.2 | 1.4 | 1.2 |
| Clorite-minerali espandibili | 1.4 | 1.3 | 1.5 | 1.2 |

## 7. Bibliografia

Brindley G.W., Brown G. 1980. *Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification.* Mineralogical Society Monograph n. 9. London, UK, pp. 495.
Moore D.M., Reynolds R.C. *Jr. 1989. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals.* Oxford University Press, New York, USA, pp. 332.

## IV.2 Analisi mineralogica semiquantitativa

**1. Principio**

L'analisi mineralogica semiquantitativa di campioni di suolo ricchi in frazione argillosa consente di ricavare stime dell'abbondanza percentuale dei minerali argillosi presenti. Non deve essere considerata come un mezzo per determinare le quantità assolute di minerali in un determinato campione, quanto piuttosto, un "ottimo" metodo per monitorare le variazioni quantitative degli stessi minerali in sequenze di campioni.

E' opportuno evitare che il campione venga sottoposto a trattamenti invasivi come attacco acido, macinazione spinta, sonicazione e uso di disperdenti che potrebbero modificare la composizione e/o la struttura dei minerali e quindi alterare il tracciato diffrattometrico. L'analisi semiquantitativa viene generalmente eseguita sul tracciato diffrattometrico di un campione orientato della frazione granulometrica argilla ($\varnothing < 2\ \mu m$) dopo solvatazione con glicole etilenico.

**2. Apparecchiatura**

2.1 Attrezzatura da laboratorio di uso comune
2.2 Vetrini portacampione
2.3 Agitatore oscillante a 200 cicli · $minuto^{-1}$
2.4 Bilancia analitica o tecnica a quattro cifre decimali
2.5 Centrifuga (max 5000 rpm)
2.6 Sistema diffrattometrico a raggi X (hardware e software)

**3. Procedimento**

Pesare 5 g di argilla in un matraccio conico di Erlenmayer da 500 mL, aggiungervi 100 mL di acqua deionizzata, sigillare con parafilm e agitare accuratamente fino a completa dispersione. Nel caso in cui la sospensione tenda a flocculare, centrifugare a 4000 rpm, scartare il surnatante e ripetere l'operazione più volte fino a completa dispersione del campione.

Trasferire 50 mL della sospensione in una provetta di plastica con tappo a vite. Tenendo conto del tempo necessario alla deposizione della frazione > 2µm, centrifugare e prelevare il surnatante al di sopra del livello di 25 mL in modo da essere certi di stare campionando solo la frazione granulometrica < 2 µm. Trasferire il surnatante così prelevato in contenitori sterili da 30 mL.

Prelevare con una pipetta pasteur la sospensione e depositarla su un vetrino, previamente lavato con acetone, asciugato e pesato ($P_1$), o su altri supporti adatti all'apparecchiatura diffrattometrica in uso. Il supporto con la sospensione argillosa va lasciato asciugare all'aria, su di una superficie perfettamente in piano al fine di ottenere uno strato di deposizione di spessore uniforme, e nuovamente pesato ($P_2$).

Il rapporto tra la massa dell'argilla espressa in grammi ($P_2$-$P_1$) e l'area superficiale del vetrino espressa in $cm^2$ (S) indica la "massa unitaria" ($g/cm^2$) del campione orientato.

E' importante che la superficie del campione sia allineata alla geometria del sistema diffrattometrico in uso e per ottenere questo i preparati vengono portati "in piano" con l'ausilio di tre elementi di plastilina. L'errore che si può commettere in questa operazione ha effetti sulla simmetria dei picchi di diffrazione e può essere corretto automaticamente nei sistemi diffrattometrici dotati della possibilità di ruotare il campione durante l'acquisizione dello spettro.

**4. Equazioni per l'analisi semiquantitativa**

Se risulta praticamente impossibile determinare con affidabilità la quantità assoluta di un determinato minerale in un campione è, invece, possibile accertarne, con un più elevato grado di attendibilità, la quantità relativa semplificando la seguente formula generale:

$$W_f = \frac{I}{K\left(\frac{1}{V^2}\right)\left(\frac{1}{\cdot}\right)|F|^2\left(\frac{1+\cos^2 2}{sen2}\right)\Psi\left(\frac{1}{\mu^*}\right)} \qquad (1)$$

dove la percentuale in peso dell'entità mineralogica che si vuole quantizzare ($W_f$), risulta direttamente proporzionale all'intensità di uno dei suoi effetti di diffrazione ($I$) ed inversamente proporzionale alla media dei coefficienti di assorbimento di massa ($\mu^*$), al fattore di distribuzione circolare della polvere ($-$), al fattore Lorentziano del cristallo singolo (*1/sen2* ), al fattore di polarizzazione ($1+cos^2 2$ ), al fattore di struttura ($|F|^2$), alla densità del minerale ($\cdot$), al volume della cella elementare ($V$) e ad una costante ($K$) che comprende: carica e massa dell'elettrone, velocità della luce, lunghezza d'onda del fascio di raggi X incidente, funzionalità del detector e condizioni operative quali la tipologia del filtro impiegato per eliminare la radiazione $K\beta$ il tipo di monocromatore, la dimensione delle fenditure - divergente, ricevente, scatter e Soller - impiegate.

Se con 1 e 2 vengono indicati due minerali di volume e densità simili, con effetti di diffrazione caratteristici "abbastanza" vicini fra loro, e se si elidono i parametri $K$ e $\mu^*$, il valore del rapporto $Wf_1/Wf_2$ delle frazioni in peso dei minerali 1 e 2 risulta proporzionale al valore del rapporto $I_1/I_2$ delle intensità dei picchi di diffrazione, secondo la formula:

$$\frac{W_{f_1}}{W_{f_2}} = \left(\frac{I_1}{I_2}\right)\left(\frac{U_1}{U_2}\right) \qquad (2)$$

dove:

$$U = \left(\frac{1}{V^2}\right)\left(\frac{1}{\cdot}\right)|F|^2\left(\frac{1+\cos^2 2}{sen2}\right)\Psi \qquad (3)$$

L'intensità dei picchi di diffrazione continua ad essere il fattore determinante l'analisi mineralogica quantitativa. Il fattore ($U_1/U_2$) influenza l'ampiezza dell'errore che si commette quando i minerali non hanno volume e densità simili e quando i picchi di diffrazione considerati non sono "abbastanza" vicini tra loro.

Per migliorare la qualità della misura Moore e Reynolds (1997) propongono di:

- prendere in considerazione l'intensità integrata (detta più semplicemente "area") piuttosto che l'intensità massima del picco di diffrazione;
- scegliere riflessi quanto più vicini fra loro evitando quelli che ricadono nella regione dello spettro di diffrazione al di sotto di 12° $2\theta$ con radiazione $CuK\alpha_1$;
- ruotare il preparato intorno all'asse perpendicolare alla sua superficie durante l'acquisizione dello spettro.

Adottando queste modalità operative, la riproducibilità della misura, o precisione, è del ± 5%, l'errore del ± 10%, per i costituenti principali, e del ± 20% per i costituenti secondari.
Tenendo conto che all'aumentare della larghezza del picco diminuisce l'intensità massima mentre l'intensità integrata non cambia (KLUG E ALEXANDER, 1974) e seguendo il suggerimento di Moore e Reynolds (1997) di cui al punto 1, l'equazione (2) può essere riscritta nei seguenti termini:

$$\frac{W_{f_1}}{W_{f_2}} = \left(\frac{A_1}{A_2}\right)\left(\frac{U_1}{U_2}\right) \quad (4)$$

dove:

$A$ = intensità integrata (o area) del picco di diffrazione.

Pertanto, nel caso di campioni con orientamento preferenziale il valore del rapporto $Wf_1/Wf_2$ delle frazioni in peso dei minerali 1 e 2 risulta proporzionale al valore del rapporto $A_1/A_2$ delle aree dei picchi di diffrazione.
Purtroppo quasi mai è possibile prendere in considerazione riflessi intensi di tutti i minerali argillosi "vicini" tra loro evitando la regione a bassi angoli. Si può ovviare a questo inconveniente apportando le correzioni di seguito descritte (GIAMPAOLO E LO MASTRO, 2000).

**5. Procedura per l'analisi semiquantitativa di fillosilicati**
Si consiglia di adottare la modalità di acquisizione per step di 0.05° 2θ con tempi di conteggio di 4 s su un intervallo di scansione di 1- 48° 2θ, in modo da coprire valori di distanza basale (d) che vanno da 8.8 nm (strati misti di minerali argillosi) a 0.189 nm (riflesso 005 della mica).
I tracciati diffrattometrici ottenuti applicando dette condizioni operative, prima di essere interpretati, devono essere corretti in modo da uniformare, nell'intero intervallo di scansione considerato, l'area e la quantità di materiale investite dal fascio di raggi X. In altre parole, queste correzioni permettono di risalire al diffrattogramma che si otterrebbe con area di campione irraggiata costante e spessore di materiale infinito per ogni intervallo di 2θ. L'ausilio di programmi tipo Excel agevolano la possibilità di apportare le correzioni necessarie "step by step" e di ricostruire detto tracciato diffrattometrico.

*5.1 Correzione dell'area di irraggiamento del campione*
Durante la scansione l'ampiezza del fascio collimato di raggi X che investe il campione non è costante. Ciò comporta che, a parità di altre condizioni, con il variare dell'angolo di incidenza 2θ varia l'area di irraggiamento del campione.

È possibile calcolare la dimensione longitudinale ($L$) del campione coperta dal fascio applicando la formula:

$$L = R_0 \frac{\tan}{sen}$$

dove:

$R_0$ = raggio del goniometro espresso in cm
$\alpha$ = apertura angolare della fenditura divergente espressa in gradi.

Calcolando il rapporto fra la lunghezza reale del campione, generalmente di forma circolare con diametro di 25 mm, e la lunghezza coperta dal fascio si ottiene la percentuale di raggi X che effettivamente colpisce il campione. In corrispondenza di bassi angoli di incidenza la perdita d'intensità del fascio incidente è particolarmente elevata. Infatti in corrispondenza di un angolo di incidenza pari a 5° 2θ solo il 17% dei raggi X incidenti colpiscono il campione. In proporzione risultano attenuati anche i picchi dei minerali che diffrangono ad angoli più elevati e di questo bisogna tenere conto nel momento in cui si vuole procedere all'analisi quantitativa.
Le funzioni matematiche che consentono di effettuare tale correzione sono generalmente presenti nei software di gestione dei sistemi diffrattometrici.
La correzione dell'area di irraggiamento del campione non si effettua nei sistemi diffrattometrici che montano fenditure la cui ampiezza può essere modificata automaticamente al variare del valore di 2θ, in modo da ottenere nel corso dell'analisi aree di irraggiamento del campione uniformi e costanti.

*5.2 Correzione dell'intensità degli effetti di diffrazione in funzione dello spessore del preparato*

Le intensità degli effetti di diffrazione dei minerali presenti sono anche influenzate dalla quantità di campione deposto sul vetrino. Lo spessore del preparato dovrebbe essere tale da evitare che, per tutto l'intervallo di scansione, i raggi X raggiungano il vetrino producendo effetti di diffrazione estranei al campione e che conferiscono al tracciato una caratteristica gibbosità. Lo spessore del preparato risulta fattore limitante con l'aumentare dell'angolo di incidenza θ.
È possibile calcolare per ciascun valore di 2θ la perdita d'intensità ($I/I_0$) degli effetti di diffrazione dei minerali presenti nel campione in funzione della quantità di materiale deposto sul vetrino utilizzando la seguente espressione:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{sen}{2\mu^*}\left[1 - \exp\left(\frac{-2\mu^* g}{sen}\right)\right] \qquad (5)$$

dove:

$I$ = Intensità del fascio di raggi X diffratti dalla quantità di materiale deposto sul vetrino
$I_0$ = Intensità del fascio di raggi X incidente
= angolo di incidenza del fascio di raggi X
$g$ = massa unitaria del campione ($g/cm^2$)
$\mu^*$ = coefficiente di assorbimento di massa medio per grammo e per centimetro quadrato di campione.

Particolare attenzione deve essere portata nella scelta del valore da attribuire a $\mu^*$. Il coefficiente di assorbimento di massa medio del campione è pari alla sommatoria degli assorbimenti di massa di ogni costituente mineralogico presente, ciascuno proporzionale alla propria quantità. Moore e Reynolds (1997) propongono di adottare un valore medio di $\mu^*$ pari a 45 e di ridurlo a 30-35 quando il campione risulta formato principalmente da montmorillonite o caolinite. La correzione dell'intensità degli effetti di diffrazione mediante l'utilizzo dell'espressione (5) non è necessaria quando la massa unitaria del campione analizzato supera 0.01 g/cm$^2$.

*5.3 Interpretazione dei tracciati diffrattometrici*

Nella tabella 1 si riportano i valori dell'angolo 2θ accertati con radiazione X CuK$\alpha_1$, in corrispondenza dei quali si osservano gli effetti di diffrazione dei piani cristallografici (*00l*) di diversi fillosilicati. Per l'analisi semiquantitativa si consiglia di scegliere per ogni specie mineralogica presente nel campione l'effetto di diffrazione più intenso. Le correzioni illustrate permettono di utilizzare, appunto, tali effetti di diffrazione che ricadono nella regione dello spettro compresa tra 5.2 e 12.5° 2θ con radiazione X CuK$\alpha_1$.

*Tabella 1. Valori dell'angolo 2θ, accertati con radiazione CuK$\alpha_1$, in corrispondenza dei quali si osservano gli effetti di diffrazione dei piani cristallografici (00l) di diversi fillosilicati.*

| | 001 | 002 | 003 | 004 | 005 |
|---|---|---|---|---|---|
| Smectite | 5.2 | 10.45 | 15.7 | | |
| Clorite | 6.22 | 12.46 | 18.7 | 25.06 | 31.47 |
| Mica | 8.75 | 17.72 | | 36.05 | 45.47 |
| Illite/Smentite[1] | 9÷10.3 | 15.8÷17.4 | | | |
| Clorite/Smectite[2] | 10.5÷12.3 | 25.2÷26.3 | | | |
| Caolinite | 12.35 | 24.85 | | | |

[1] Il primo riflesso ha indici 001/002 e il secondo 002/003.
[2] Il primo riflesso ha indici 002/002 e il secondo 004/005.

E' buona norma, sebbene non essenziale ai fini dell'analisi quantitativa, nella fase di interpretazione dei diffrattogrammi, misurare di ogni picco o effetto di diffrazione: la posizione 2θ, l'ampiezza a metà altezza, l'intensità e l'area.

Nel caso di sovrapposizione di effetti di diffrazione adiacenti è necessario applicare procedure di decomposizione dei tracciati diffrattometrici in modo da scomporre il picco complesso in una serie di picchi la cui risultante coincida con la curva sperimentale. E' opportuno tenere conto che essendo la decomposizione di un picco un processo matematico, fornisce soluzioni matematiche, che possono anche non avere alcun significato mineralogico e che, pertanto, vanno analizzate in maniera critica.

In tabella 2 sono riportati i risultati dell'analisi semiquantitativa condotta elaborando i dati relativi di un spettro sperimentale esemplificativo. Per ciascuna correzione apportata le aree dei picchi principali di ciascun minerale presente sono state normalizzate a 100%. La procedura illustrata per l'analisi mineralogica semiquantitativa su campioni con orientamento preferenziale, non considera, e quindi non quantifica, gli effetti di diffrazione di minerali diversi dai fillosilicati. Tali minerali, non possedendo piani di sfaldatura basale (*00l*), si dispongono sul vetrino casualmente e possono interferire con l'orientamento dei fillosilicati. Se presenti essi possono, pertanto, influenzare, anche se in minima parte, il risultato dell'analisi semiquantitativa. Il grado di "disordine" (orientazione non perfetta) dei

fillosilicati nei preparati orientati è messo in evidenza dalla presenza e dalle dimensioni di un picco a 19.7-20.1° 2θ.

*Tabella 2. Risultati dell'analisi mineralogica semiquantitativa condotta elaborando i dati relativi ad uno spettro sperimentale esemplificativo*

| | sottrazione del fondo | | area d'irraggiamento | | massa unitaria di 0.00176 $g/cm^2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | area | % | area | % | area | % |
| Smectite 001 | 759 | 53 | 19470 | 70 | 20081 | 67 |
| Mica 001 | 340 | 24 | 4633 | 17 | 5297 | 18 |
| I/S 001/002 | 63 | 4 | 780 | 3 | 924 | 3 |
| C/S 002/002 | 77 | 5 | 901 | 3 | 1128 | 4 |
| Caolinite 001 | 96 | 7 | 876 | 3 | 1137 | 4 |
| Clorite 002 | 105 | 7 | 963 | 4 | 1254 | 4 |

## 6. Bibliografia

Giampaolo, C., Lo Mastro S. 2000. *Analisi quantitativa delle argille mediante diffrazione a raggi X.* In: Fiore S. (Ed.), Incontri Scientifici, Istituto di Ricerca sulle Argille, 2, 109-146.

Klug, H. P., Alexander, L.E. 1974. *X-Ray Diffraction Procedures*, 2nd ed.: Wiley-Interscience, New York, 966 pp.

Moore, D.M., Reynolds R.C. Jr. 1997. *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals.* Oxford University Press, Oxford, pp 378.

# V. ANALISI TERMICHE

**1. Oggetto**

Le tecniche di analisi termica studiano le variazioni di alcune proprietà di una sostanza e/o dei suoi prodotti di reazione in funzione della temperatura. L'analisi termica ponderale o termogravimetrica (sigla internazionale: TGA) misura la variazione della massa del campione al variare della temperatura. L'analisi termica differenziale (sigla internazionale: DTA) misura la differenza di temperatura tra un campione e un riferimento inerte mentre entrambi sono riscaldati (o raffreddati) con incremento (o diminuzione) di temperatura costante nel tempo. La calorimetria differenziale a scansione (sigla internazionale: DSC) misura l'energia necessaria per annullare lo sbilanciamento di temperatura tra campione ed inerte quando nel campione si hanno reazioni endotermiche od esotermiche. Agli apparati termici può anche essere connesso uno spettrometro di massa per analizzare i gas sviluppati durante il riscadamento.

## V.1 Analisi termogravimetrica (TGA)

**1. Principio**

La curva di analisi termogravimetrica (TGA), esprime la massa del campione (m) in funzione della temperatura (T) o del tempo (t). Campioni idonei ad uno studio termogravimetrico sono i solidi per i quali ha luogo uno dei seguenti due tipi di reazione (BISH E DUFFY, 1990): i) $\text{Reagente(i)} \rightarrow \text{Prodotto(i)+Gas}$; ii) $\text{Gas+Reagente(i)} \rightarrow \text{Prodotto(i)}$. Il primo di questi processi implica una perdita di massa, mentre il secondo implica un aumento di massa (Figura 1a). I processi che hanno luogo senza una variazione di massa non possono essere registrati con questa tecnica. La derivata prima della curva termogravimetrica in funzione del tempo (curva DTG) permette di determinare la velocità istantanea di reazione di massa e di conseguenza anche la temperatura alla quale la variazione stessa presenta velocità massima (Figura 1b).

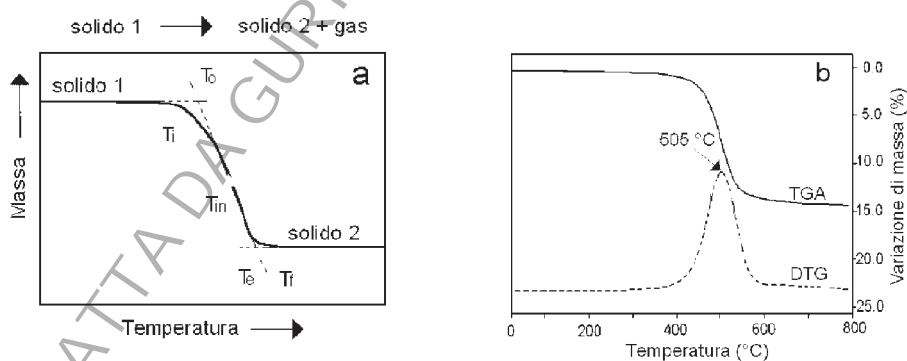



*Figura 1. a) Curva TGA e temperature che caratterizzano una reazione di variazione di massa in analisi termica ponderale ($T_i$ e $T_f$, temperatura di inizio e di fine reazione; $T_o$ e $T_e$, temperatura estrapolata di inizio e di fine reazione; $T_{in}$, temperatura in cui si registra la massima velocità nella variazione di massa del campione); b) curva di analisi termogravimetrica (TGA) e sua derivata prima in funzione del tempo (curva DTG) relative ad una caolinite.*

**2. Apparecchiatura** (Figura 1c)

2.1 Bilancia ad elevata precisione sia a temperatura ambiente sia a temperature elevate
2.2 Dispositivo di riscaldamento o forno con irraggiamento uniforme, simmetrico e localizzato sul campione
2.3 Unità di misura e di controllo della temperatura ottenuta con termocoppie disposte il più vicino possibile al campione
2.4 Sistema di registrazione automatico delle variazioni di massa e di temperatura
2.5 Sistema di controllo dell'atmosfera che circonda il campione
2.6 Portacampione di diversi materiali (e.g., platino, porcellana, alluminio)

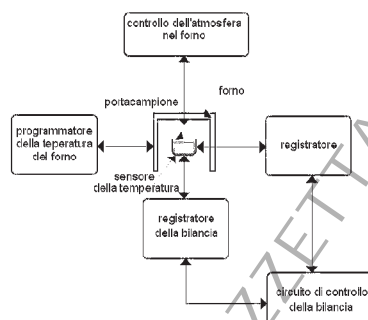



*Figura 1c. Rappresentazione schematica di un apparato di analisi termogravimetrica*

**V.2 Analisi termica differenziale (DTA)**

**1. Principio**

L'analisi termica differenziale (DTA) registra una differenza di temperatura tra campione e riferimento inerte quando il campione in seguito al riscaldamento subisce mutamenti che implicano un calore finito di reazione (come avviene, ad esempio, nel corso di reazioni chimiche, di cambiamenti di fase o di mutamenti strutturali). Durante una reazione, se l'aumento di temperatura del campione subisce un ritardo rispetto a quello del riferimento la reazione è detta endotermica, mentre se la temperatura del campione è superiore a quella del riferimento la reazione è detta esotermica (Figura 2a).

**2. Apparecchiatura** (Figura 2b)

2.1 Circuito di misura delle differenze di temperatura tra campione e riferimento
2.2 Apparato di riscaldamento e di controllo della temperatura
2.3 Apparato amplificatore e di registrazione
2.4 Sistema di controllo dell'atmosfera
2.5 Crogioli di alluminio, platino o acciaio, che fungono da portacampione che possono contenere quantità variabili di materiale

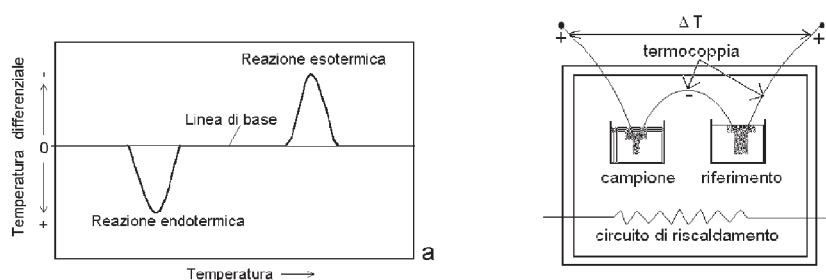



*Figura 2. a) esempio di curva DTA; b) schema di un sistema base di analisi termodifferenziale (DTA).*

## V.3 Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

### 1. Principio

In prima approssimazione, l'analisi DSC e l'analisi DTA sono abbastanza simili. In entrambi i casi si mettono a confronto proprietà termiche di un materiale inerte o standard con quelle di un campione in esame, si misura quindi lo stesso tipo di reazione e per entrambi le tecniche si identificano reazioni endotermiche ed esotermiche. Nella tecnica DSC si misura l'energia necessaria per annullare lo sbilanciamento di temperatura tra campione ed inerte quando nel campione si hanno reazioni endotermiche od esotermiche. Le curve DSC descrivono la velocità differenziale di riscaldamento in funzione della temperatura (Figura 3a). L'area sottesa dal picco è direttamente proporzionale alla variazione di entalpia secondo l'espressione: $\text{Area} = m \times \frac{\Delta H}{k}$ dove: m = massa del campione reagente, k = coefficiente di calibrazione legato al sistema che mantiene le temperature dell'inerte e del campione allo stesso valore e $\Delta H$ = calore di reazione o di transizione.

### 2. Apparecchiatura (Figura 3b)

2.1 Circuito di misura delle differenze di temperatura tra campione e riferimento
2.2 Apparato di riscaldamento e di controllo della temperatura
2.3 Apparato amplificatore e di registrazione
2.4 Sistema di controllo dell'atmosfera
2.5 Crogioli di alluminio, platino o acciaio, che fungono da portacampione che possono contenere quantità variabili di materiale

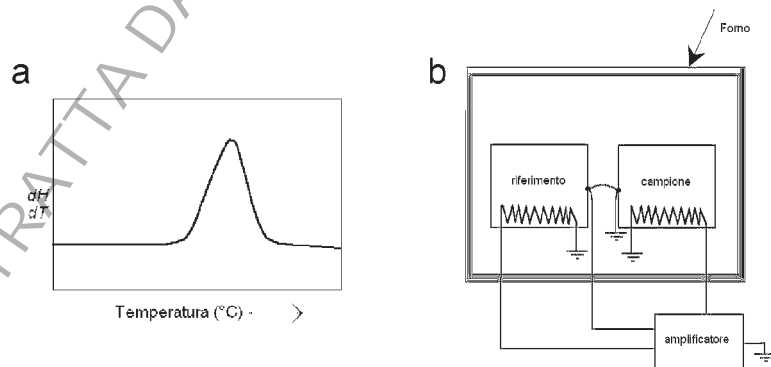



*Figura 3. a) Rappresentazione schematica di un calorimetro a scansione differenziale (DSC); b) tipica curva DSC*

**V.4 Determinazione e quantificazione dei gas che si sviluppano per variazione della temperatura**

La combinazione delle tecniche di analisi termica con il rilevamento dei gas sviluppati durante le reazioni (*evolved gas detection* o EGD) o con la loro analisi qualitativa e quantitativa (*evolved gas analysis* o EGA) è di rilevante interesse nello studio dei minerali del suolo. Nella configurazione più semplice un apparato termico è accoppiato con un apparato EGA semiquantitativo. Sistemi più ricercati sono in grado di effettuare una stima quantitativa dei gas sviluppati durante le reazioni mediante integrazioni dei picchi relativi alle singole fasi volatili. Gli analizzatori EGA combinati con gli apparati termici possono essere spettrometri di massa o FT-IR, celle di titolazione e gas cromatografi.

**V.5 Procedure analitiche**

**1. Preparazione del campione**

Il procedimento di preparazione del campione è comune a tutte le tecniche di analisi termica; molti apparecchi, infatti, conducono in simultanea i vari tipi d'analisi. Gli aggregati presenti sono frantumati con delicatezza per evitare di apportare modifiche strutturali e di composizione tali da alterare la qualità dei dati analitici. La stessa granulometria del campione deve anche caratterizzare il materiale di riferimento. Il campione di argilla da sottoporre ad analisi termica viene in genere lasciato una notte all'interno di un essiccatore ad umidità controllata per evitare che parametri ambientali, quali, ad esempio l'umidità relativa, possano influenzarne la risposta. Nei climi temperati è consigliato lasciare il materiale in un essiccatore contenente una soluzione salina satura di $Mg(NO_3)_2 \times 6H_2O$ che produce, in un intervallo piuttosto ampio di temperatura, un'umidità relativa del 56%, vicina ai valori comunemente misurati in atmosfera. Un'umidità relativa pressoché nulla, con eliminazione completa dell'acqua di adsorbimento superficiale, può essere ottenuta mediante l'impiego nell'essiccatore di pentossido di fosforo. Prima di effettuare un'analisi termica di un suolo, è opportuno trattare il campione con $H_2O_2$ al 30%, lavarlo ripetutamente con $H_2O$ distillata, asciugarlo accuratamente, e mantenerlo ad una umidità controllata prima dell'analisi. Inoltre, prima di procedere alle analisi termiche è sempre necessario uno studio a raggi X per identificare le fasi presenti nelle singole frazioni.

Mediante analisi DTA può anche essere analizzata la frazione organica. In questo caso la preparazione del campione può richiedere trattamenti preliminari per separare gli acidi umici e gli acidi fulvici. Si procede dapprima al trattamento del campione di suolo con una soluzione 0.1M di Na(OH) (secondo un rapporto 1:5). Successivamente gli acidi umici e fulvici estratti sono separati mediante acidificazione a pH 1.5 ottenuta mediante l'aggiunta di HCl. Un altro pre-trattamento consigliato quando si vuole eseguire un'indagine comparativa di più campioni, coinvolge lo scambio cationico delle smectiti per rendere mono-cationica la regione interstrato (MACKENZIE, 1957a).

**2. Variabili strumentali**

L'andamento e la riproducibilità di una curva termogravimetrica o termodifferenziale, così come le temperature in corrispondenza delle quali una reazione ha inizio e termina, dipendono da numerosi fattori, molti dei quali legati alla preparazione del campione e alle modalità di esecuzione dell'analisi.

**Fattori legati alla preparazione del campione:**
1. Contatto termico tra campione e portacampione
2. Quantità di materiale
3. Materiale di riferimento ed analita debbono avere analogo volume, conducibilità termica, granulometria e peso specifico.

Fattori legati alla modalità di esecuzione dell'analisi:
1. Atmosfera all'interno del forno
2. Velocità di riscaldamento.

**3. Interpretazione dei risultati**

*Caolinite*. Poiché la composizione chimica dei minerali argillosi del gruppo della caolinite è relativamente costante, il loro comportamento termico è riconducibile ad uno schema semplice. Il tracciato DTA è caratterizzato da una reazione di deossidrilazione intorno ai 600 °C seguita da una reazione esotermica sempre ben definita ad una temperatura di circa 1000 °C. La forma del picco di deossidrilazione (più o meno asimmetrico) e la sua temperatura di massima reazione vengono in genere utilizzate per caratterizzare il grado di ordine strutturale del minerale anche se diversi altri fattori possono influenzare questo parametro (ad esempio, dimensioni delle particelle e presenza di impurità tra gli strati).

*Halloysite*. Nel caso dell'halloysite, oltre alle reazioni riportate per la caolinite, compare un effetto endotermico molto marcato sopra i 100 °C dovuto al rilascio di molecole di acqua interstrato. Poiché questa reazione è comune a molte altre fasi fillosilicatiche presenti nei suoli, la presenza di halloysite deve essere accertata trattando il materiale con glicole etilenico: la comparsa di una reazione endotermica a circa 500 °C conferma la presenza di halloysite.

*Serpentino*. Il termine serpentino indica un sistema polimorfo di cui antigorite e crisotilo sono le fasi più diffuse. Dal punto di vista strutturale i serpentini possono essere considerati i termini triottaedrici della caolinite. Il chimismo, prevalentemente magnesifero, è molto più variabile di quello della caolinite, per cui il comportamento termico, fortemente dipendente dal chimismo, non è semplice da schematizzare come per la caolinite. Nei casi più comuni si osserva una reazione di deossidrilazione intorno ai 700 °C immediatamente seguita da una reazione esotermica dovuta a formazione di forsterite. Confrontando le analisi DTA di caolinite e serpentino si possono comunque constatare significative analogie tranne che per il fatto che nel serpentino le reazioni endotermiche ed esotermiche sono molto più ravvicinate ad indicare che non si ha cristallizzazione di fasi intermedie. Questo comportamento è comune nei termini triottaedrici dei fillosilicati.

*Gruppo delle smectiti*. Il complesso delle analisi termiche rispecchia la variabilità strutturale e di composizione chimica dei minerali del gruppo, per cui è spesso arduo individuare caratteristiche termiche tipiche delle singole fasi. Schematizzando i risultati di un'analisi termica (DTA, TGA o DTG) nell'intervallo di temperatura < 200 °C si individua un picco attribuibile a reazioni endotermiche di allontanamento di molecole di $H_2O$ debolmente legate sulle superfici esterne (piani basali, superfici laterali o di spigolo) dei minerali, interstratificate non coordinate, o facenti parte della sfera di idratazione dei cationi presenti nello spazio interstrato a bilanciare la carica negativa. Il valore della temperatura di reazione, proporzionale alla quantità di $H_2O$ coinvolta nella reazione, e la forma del picco (semplice o

sdoppiato) sono funzione delle caratteristiche del campo elettrico generato dal catione interstrato e dalla carica dello strato. Mantenendo costanti le condizioni ambientali, il numero di molecole di $H_2O$ della sfera di idratazione del catione interstrato dipende dal potenziale ionico del catione. La reazione endotermica sarà, quindi, unica o sdoppiata in funzione delle caratteristiche stereochimiche del catione. A parità di catione interstrato, le caratteristiche della reazione di disidratazione dipenderanno dalle proprietà dello strato 2:1. L'energia di idratazione sarà, ad esempio, maggiore nella beidellite, caratterizzata da una più elevata presenza di alluminio nei tetraedri e mancanza di sostituzioni isomorfe negli ottaedri, con conseguente aumento del valore della temperatura di reazione. Anche nell'intervallo di temperatura compreso tra 500 e 700 °C si verificano reazioni endotermiche, in questo caso di deossidrilazione delle fasi minerali presenti. In questo caso la temperatura di reazione e l'andamento della reazione sono funzione della stereochimica del catione in coordinazione ottaedrica e della forza di legame che si stabilisce tra catione ottaedrico e gruppi OH. Per la nontronite, caratterizzata da ottaedri con $Fe^{3+}$, la temperatura di reazione è bassa (450-500 °C), più alta quella di una montmorillonite alluminifera (circa 700 °C), intermedia (circa 600 °C) in caso di composizione chimica più complessa. A temperature più elevate, comprese tra 800 e 1000 °C, si verificano reazioni endo-esotermiche, attribuibili al collasso della struttura e alla successiva cristallizzazione di nuove fasi. Temperature di reazione e forma dei picchi sono strettamente dipendenti dalla composizione chimica della fase mineralogica di partenza: in generale più complessa è la composizione chimica, meno evidenti saranno le reazioni e più distanziate le temperature di reazione. Nei suoli sviluppatisi da rocce basiche, la smectite ha struttura triottaedrica, con composizione ottaedrica prevalentemente magnesiaca. Il termine più comune è la saponite. Paragonato con quello della montmorillonite, il comportamento termico della saponite è molto più semplice. Si ha ancora un sistema di reazioni endotermiche a bassa temperatura (T < 300 °C) riconducibile alle caratteristiche della zona interstrato: possono, tuttavia, essere registrate temperature di reazione più elevate, a circa 250-320 °C, in seguito a formazione di isole brucitiche interstrato. Alcuni autori hanno osservato una seconda reazione endotermica intorno ai 600 °C attribuita al carattere brucitico della zona interstrato. La reazione di deossidrilazione è in genere unica e si manifesta a temperatura più elevata (800-850 °C) poiché la popolazione ottaedrica è più omogenea.

*Illite*. L'illite presenta una reazione endotermica di modesta entità intorno ai 100 °C, dovuta all'allontanamento delle molecole di $H_2O$ presenti nell'interstrato, una reazione endotermica intorno ai 550 °C poco pronunciata e molto slargata, dovuta al rilascio di gruppi OH da parte di un foglio ottaedrico che risente del disordine strutturale dell'intero strato causato da una composizione chimica eterogenea dei diversi siti strutturali, una reazione endo-esotermica sui 900 °C particolarmente influenzata, come nel caso delle smectiti, dalla composizione chimica del minerale.

*Sepiolite*. All'analisi termica la sepiolite presenta reazioni endotermiche a circa 150-180 °C, a volte sdoppiate, dovute ad allontanamento di molecole di H2O non coordinate (10-12%) presenti sia sulla superficie esterna dei cristalli che nei canali interni. Nella parte centrale della curva termica, a circa 350 e 600 °C, si registrano due reazioni endotermiche più o meno accentuate dovute ad allontanamento di molecole di H2O legate (5-5.5%). In questo intervallo di temperatura si formerebbe una fase anidra della sepiolite stabile fino a 650 °C. Ad alta temperatura (circa 800 °C) si ha un pronunciato effetto endotermico seguito da una forte reazione esotermica. La reazione endo-esotermica è attribuibile alla completa deossidrilazione

(perdita di massa di circa il 3%), con conseguente collasso, della struttura e alla successiva formazione di clinoenstatite.

*Palygorskite.* Nella prima parte della curva termica della palygorskite si osservano due reazioni endotermiche: una a circa 180 °C (perdita di massa di circa il 9%) dovuta a rilascio di molecole di H2O non coordinate presenti nei canali e una a circa 280 °C, meno marcata (perdita di massa di circa il 2%) e non sempre ben evidente, dovuta a rilascio di molecole di H2O legate. Nell'intervallo di temperatura compreso tra 350 e 600 °C compare un effetto endotermico unico o sdoppiato dovuto a rilascio di ossidrili (perdita di massa di circa il 6%). A circa 800 °C si osserva una reazione endotermica, cui corrisponde una perdita di massa di circa il 2%, immediatamente seguita da una reazione esotermica più o meno marcata. Questa reazione endo-esotermica è probabilmente dovuta ad una riorganizzazione strutturale. Secondo alcuni autori la reazione esotermica è legata alla formazione di clinoenstatite e la dimensione variabile dell'effetto sarebbe in relazione con la variazione del rapporto Mg:Al.

*Gruppo della clorite.* Dal punto di vista strutturale le cloriti possono essere assimilate a smectiti in cui l'interstrato è occupato da un foglietto ossidrilico imperfetto (per lo più di tipo brucitico). Di norma la curva DTA di una clorite è caratterizzata da una modesta reazione endotermica tra 100 e 150 °C dovuta all'allontanamento di molecole di $H_2O$ di idratazione o solvatazione da parte di qualche catione presente nella zona interstrato, ma non interessato da legami con ossidrili, oppure legate alla superficie dello strato da energie di polarizzazione dovute alla difficoltà di neutralizzare lo sbilanciamento di carica dell'unità di strato. A temperature più elevate si hanno marcate reazioni di deossidrilazione, a circa 650 °C, dovute ad allontanamento di gruppi OH del foglio brucitico, e a circa 800 °C, dovute a rilascio di OH dello strato, ed una reazione esotermica a temperatura più o meno ravvicinata all'ultimo effetto di deossidrilazione. Le caratteristiche termiche dei minerali del gruppo della clorite sono fortemente influenzate dalla dimensione delle particelle al punto tale da poter non produrre effetti termici ben evidenti, sebbene la presenza di clorite nel suolo fosse stata messa in evidenza da altri metodi di indagine quali la diffrattometria a raggi X. L'analisi termica non consente di differenziare tra termini diottaedrici e triottaedrici (MACKENZIE, 1957b, 1981; WENDLANDT, 1986).

### V.6. Bibliografia

Bish D., Duffy C. 1990. *Termogravimetric analysis.* In: *CMS Workshop Lectures* (J.W. Stuki, D.L. Bish Eds.) 3: 133-162.

Mackenzie R.C. 1957a. *Thermal methods.* In: *The Differential Thermal Analysis of Clays* (R.C. Mackenzie Ed.). Mineralogical Society, London, 1-22.

Mackenzie R.C. 1957b. *Saponite from Allt Ribhein Fiskavaig Bag, Skye.* Mineralog. Mag. 31: 672-680.

Mackenzie R.C. 1981. *Thermoanalytical methods in clay studies.* In: *Advanced Techniques for Clay Mineral Analysis* (J.J. Fripiat Ed.). Elsevier, Amsterdam, 5-29.

Wendlandt W.W. 1986. *Thermal Analysis.* Wiley, New York, pp. 814.

# VI. SPETTROSCOPIA INFRAROSSA FT-IR

**1. Principio**

La spettroscopia infrarossa (IR) è un metodo spettroscopico molecolare in cui vengono rilevate le attenuazioni che radiazioni incidenti, con frequenze "$\nu$" ($\nu \propto 1/\lambda$) comprese tra 400 e 4000 $cm^{-1}$, subiscono in seguito al passaggio attraverso il campione in esame. Alle frequenze dell'IR si hanno essenzialmente solo assorbimenti delle strutture molecolari costituenti il campione che determinano transizioni (eccitazioni) vibrazionali (oscillazioni dei nuclei degli atomi costituenti la struttura rispetto alle loro posizioni reciproche organizzate dai legami in molecole discrete, solidi amorfi o cristallini) e rotazionali (rotazioni nello spazio delle molecole gassose). Relativamente ai materiali solidi, come nel caso dei minerali del suolo, si tratterà solo di eccitazioni vibrazionali caratteristiche delle strutture molecolari che li costituiscono o di materiali adsorbiti su essi da considerarsi allo stato solido.
L'assorbimento infrarosso dei minerali è influenzato fortemente dal loro grado di ordine cristallino e dalla loro grandezza e forma, per cui lo spettro IR di un minerale è sensibile alla sua composizione, alla sostituzione isomorfa e cristallinità. L'IR può inoltre essere utile allo studio di interazioni di superficie dei minerali con componenti naturali o xenobiotiche dell'ambiente circostante. Per un utilizzo corrente della spettroscopia IR per l'analisi mineralogica del suolo a scopi qualitativi, l'interpretazione di uno spettro IR di minerali, minerali eterogenei o miscele di minerali, quali ad esempio quelle delle frazioni granulometriche sottili del suolo difficilmente purificabili, si avvale di raffronti con librerie di spettri di minerali naturali noti, o talvolta di sintesi, e in alcuni casi di minerali non puri.
Attualmente gli spettrometri IR comunemente più diffusi sono quelli a singolo raggio FT-IR in trasmissione con parte ottica per analisi fra 400 e 4000 $cm^{-1}$, la procedura descritta, pertanto, si riferisce a tale equipaggiamento strumentale.

**2. Reattivi**

2.1 Potassio bromuro (KBr) grado di purezza per IR
2.2 Alcool isopropilico ($CH_3$-CHOH-$CH_3$)

**3. Apparecchiature**

3.1 Spettrofotometro FT-IR raggio singolo
3.2 Bilancia analitica
3.3 Mortai o mulini (per frazioni grossolane particolarmente dure)
3.4 Mortaio d'agata; eventualmente anche mulinetto d'agata omogeneizzatore (a palle)
3.5 Setaccio da 2 µm (facoltativo)
3.6 Pasticcatrice per IR
3.7 Pressa per pasticcatrice IR
3.8 Pompa da vuoto ad olio
3.9 Essiccatore
3.10 Stufa termostatata

**4. Procedimento**

L'analisi tradizionale all'IR dei minerali del suolo è quella per luce trasmessa, ovvero il campione deve essere posto nello strumento FT-IR sull'attraversamento del raggio infrarosso fra la sorgente luminosa e il detector. Le variazioni di intensità in uscita del raggio in funzione della frequenza saranno registrate sotto forma di uno spettro d'assorbimento. Un campione polverizzato (dimensioni delle particelle $< 2$ µm) e ben distribuito sull'attraversamento del

raggio garantisce spettri con buona risoluzione e intensità dei picchi di assorbimento. Sia il suolo tal quale sia le diverse frazioni granulometriche possono essere esaminate all'IR se ridotte a queste dimensioni. Non è escluso l'esame di particelle discrete di dimensioni grossolane se ridotte in sezioni sottili o esaminate in luce IR diffusa o riflessa mediante opportuni accessori della strumentazione, che tuttavia danno minore valore del rapporto segnale rumore (SNR) per singola acquisizione (scansione).
Il campione polverizzato da analizzare viene sorretto sul cammino del raggio IR disperdendolo in sali di potassio bromuro (KBr) che vengono cristallizzati sotto pressione per ottenere dischi di consistenza vetrosa (pasticca di KBr). I sali di KBr sono completamente trasparenti all'IR nell'intervallo di frequenza tra 4000-250 $cm^{-1}$. Essi presentano il difetto di essere igroscopici per cui vanno conservati in atmosfera secca, in essiccatori in cui è presente anidride fosforica ($P_2O_5$), o gel di silice.

*a) Macinazione del campione*

La macinazione del campione può essere effettuata manualmente in mortai, preferibilmente d'agata, o con mulini elettrici, tipicamente quelli a palle costituiti da materiali di opportuna durezza (acciaio o agata) e grandezza scelti in relazione al materiale da polverizzare. Sebbene per l'analisi all'IR siano sufficienti quantità dell'ordine del milligrammo, va prelevata una quantità di campione da macinare secondo criteri di rappresentatività del materiale da esaminare. Tutto il campione deve essere ridotto in polvere in maniera tale da passare quantitativamente attraverso le maglie di un setaccio di 2 μm per evitare un frazionamento involontario dei suoi componenti e renderlo non rappresentativo. Può essere evitata la setacciatura avvertendo il raggiungimento delle dimensioni ottimali del campione in una consistenza di polvere impalpabile. Per limitare eventuali modificazioni strutturali ai cristalli durante la macinazione può essere adottata la precauzione, nel caso di macinazione manuale, di umettare il campione con alcol isopropilico che verrà allontanato successivamente ponendo il campione sotto vuoto o per debole riscaldamento in stufa. Anche con campioni d'argilla, di dimensioni di circa 2 μm è conveniente partire da una aliquota di campione superiore, 5-50 mg, a quella strettamente necessaria per l'analisi preventivando perdite durante le operazione di macinazione e setacciatura.

*b) Preparazione della pasticca di KBr*

Per il confezionamento della pasticca di KBr, con le più comuni pasticcatrici da 13 mm di diametro (ne esistono in commercio con diametri inferiori per consentire l'analisi di minori quantità di campione), usare 200 mg di sali di KBr in cui disperdere da 2 a 1 mg di campione minerale polverizzato. Se all'analisi IR dei segnali risultassero essere troppo intensi (~ 0% di trasmittanza) o la linea di base dello spettro troppo bassa (< 50% di trasmittanza) diluire ulteriormente il campione nel KBr aggiungendo il sale alla stessa pasticca rimacinata e di nuovo confezionata come illustrato di seguito.
Pesare alla bilancia analitica 1-2 mg di campione polverizzato (se c'è disponibilità di campione è consigliabile lavorare con un leggero suo eccesso rispettando le proporzioni con il KBr) ed essiccato in stufa (temperature consigliate sono quelle non superiori ai 150 °C) o, in caso di presenza di minerali particolarmente sensibili a temperature elevate, tenuto in essiccatore (ottimo è l'essiccante $P_2O_5$) sotto vuoto per almeno 12 h. Trasferire il campione nel mortaio d'agata e disperderlo sul fondo del mortaio con l'aiuto del pestello con movimenti concentrici limitati. I sali di KBr (conservati in essiccatore) vengono pesati nelle opportune proporzioni e versati in più aliquote nel mortaio continuando ogni volta con i movimenti concentrici del pestello per omogeneizzarli al campione (ci si può aiutare con una spatola per

rimestare e raccogliere la miscela). In alternativa, il campione polverizzato viene aggiunto al KBr, rispettando la proporzione 1-2:200 mg, trasferito in mulinetto a bilie di agata e sottoposto a polverizzazione per almeno 15 min. In tal modo si otterrà una polvere omogenea. Se per la preparazione della miscela campione+KBr sono state impiegate quantità in eccesso di campione e di KBr, pesare 200,0 mg di miscela ed essiccarla con metodo analogo a quello precedentemente adottato per il campione. La miscela viene poi versata nella pasticcatrice in modo da distribuirla omogeneamente all'interno del vano portacampione e si esercita con il pistoncino di chiusura una leggera pressione e rotazione sulla polvere. Chiusa la pasticcatrice viene praticato il vuoto con una pompa ad olio collegando il tubo di aspirazione al portagomma della pasticcatrice, che, dopo almeno 5 minuti di aspirazione, può essere inserita nella pressa. Va raggiunta, quindi, lentamente la pressione di 10 Tons sul pistoncino della pasticcatrice. Dopo circa 5 minuti la consistenza vetrosa della pasticca di KBr è raggiunta e la pasticcatrice può essere estratta dalla pressa e interrotta gradualmente la depressione della pompa ad olio. Il disco di KBr contenente il campione da esaminare viene recuperato dalla pasticcatrice e inserito in opportuno portacampione per posizionarlo nell'alloggiamento dello strumento per l'analisi IR. La pasticca può essere conservata in atmosfera molto anidra o, eventualmente disidratata in stufa a 150 °C, ed essere riesaminata all'IR.

**5. Condizioni strumentali**

Sullo strumento FT-IR a raggio singolo i segnali del campione vengono rapportati a quelli dello spettro *background* precedentemente acquisito con vano portacampioni vuoto. I segnali *background* sono automaticamente eliminati dallo spettro del campione durante l'acquisizione. Le condizioni strumentali di acquisizione del *background* devono essere uguali a quelle del campione e durante l'analisi le condizioni dell'atmosfera nel vano portacampione devono essere alterate il meno possibile rispetto a quelle dello spettro *background*. Se lo strumento è predisposto, vanno attivate le correzioni strumentali per i tipici picchi che possano avere rapide fluttuazioni durante l'analisi come quelli del $CO_2$ gassoso dell'atmosfera.

Per procedere nell'analisi FT-IR va impostato lo strumento con una risoluzione della frequenza compresa fra 4 e 8 $cm^{-1}$, sufficiente per campioni solidi in trasmissione, con intervallo di frequenze compreso fra 4000 e 400 $cm^{-1}$, generalmente di *default* dello strumento, con un numero di almeno 4-16 scansioni, che permettono il raggiungimento un buon SNR, con la funzione *apodization* della Trasformata di Furier lasciata nelle condizioni di *default* normalmente fornite allo strumento. Deve essere dapprima acquisito lo spettro FT-IR del *background*, poi inserita la pasticca del campione e acquisito lo spettro FT-IR del campione. Durante le operazioni suddette va tenuto aperto per meno tempo possibile il vano portacampioni dello strumento.

Uno spettro FT-IR si presenta come una serie di picchi corrispondenti ai massimi di assorbimento registrati in trasmittanza percentuale "T%" in ordinata ($T = I/I_o\%$, dove I è l'intensità del raggio uscente dal campione e $I_o$ l'intensità del raggio incidente registrato in assenza del campione nella fase di acquisizione del background) in funzione della frequenza in $cm^{-1}$ in ascissa. Tali picchi vanno letti come valore di frequenza in $cm^{-1}$ corrispondente al vertice del minimo di T% (ovvero al massimo di assorbimento). Meno comune, ma ugualmente corretto, è l'uso di scale di lunghezze d'onda per l'ascissa e/o di assorbanza "Abs" per l'ordinata (Abs = ln100/T). In tal caso i vertici dei picchi sono da individuarsi per i massimi di assorbanza.

**6. Interpretazione dei risultati**

Sebbene teoricamente si possa esaminare il suolo tal quale, l'analisi spettroscopica IR di ciascuna delle sue frazioni permette un'interpretazione più agevole degli spettri. La determinazione con la spettroscopia IR della composizione mineralogica delle frazioni granulometriche diventa significativa nella descrizione delle caratteristiche del suolo se suffragata da conoscenze dei processi di pedogenesi. Viceversa queste ultime supportano una corretta interpretazione del dato spettroscopico tenuto conto che molti segnali di assorbimento IR di minerali diversi coincidono o sono molto prossimi, per cui miscele di essi danno spettri IR i cui picchi non possono essere univocamente attribuiti. Particolare interesse riveste la tecnica IR nell'identificazione di componenti minerali amorfe, non evidenziabili ai raggi X, le cui caratteristiche strutturali non sono facilmente rilevabili con metodi di analisi chimica e con osservazioni ai microscopi elettronici.

Tenuto conto che la presenza di sostanza organica rappresenta un ostacolo nella interpretazione spettroscopica in quanto la maggior parte dei suoi costituenti danno assorbimenti intensi in molte zone diagnostiche per i minerali, ne è raccomandata l'eliminazione per ossidazione con $H_2O_2$ (Metodo I). L'eliminazione dei cementi carbonatici e degli ossi-idrossidi di ferro amorfi può invece essere evitata tenendo però conto che il frazionamento ottenuto per sedimentazione potrebbe esserne alterato in particolare se la dispersione è ottenuta con sodio esametafosfato. Per entrambi questi trattamenti la scelta operativa è legata all'obbiettivo di analisi, se si voglia o meno mirare a rintracciarne gli accumuli in particolari frazioni. In tal senso procedure di analisi IR su campioni, in particolare della frazione argillosa, che indaghino sui residui minerali provenienti da procedure di dissoluzione selettiva (Metodo III) rappresenta un dato più approfondito per la determinazione mineralogica qualitativa IR consentendo una interpretazione dei risultati spettroscopici più agevole e certa per la progressiva semplificazione degli spettri. Valgono tuttavia le precauzioni indicate nel Metodo III per quanto riguarda i rischi di dissoluzione o alterazione di minerali particolarmente sensibili alle procedure adottate di cui si può perdere ogni traccia diagnostica.

Oltre che dai sali solubili del suolo, è importante che i campioni ottenuti per sedimentazione in sodio esametafosfato e quelli provenienti dai processi di dissoluzione selettiva siano privati dell'impurezza dei sali utilizzati, per cui prima di essiccarli compiere tre o più lavaggi con acqua deionizzata di tali frazioni recuperandole per centrifugazione secondo i criteri espressi nel capitolo I (paragrafo I.4); risulta essere utile registrare uno spettro IR dei sali adoperati nelle procedure per verificare l'assenza dei suoi picchi negli spettri dei campioni caratteristici per confronto.

Uno spettro IR ottenuto per una qualunque delle frazioni granulometriche del suolo secondo le modalità anzidette viene interpretato osservando le varie zone diagnostiche che riguardano principalmente quelle di stiramento (*stretching*) dei legami a frequenze alte e quelle di deformazione (*bending*) a quelle basse.

La zona di assorbimento oltre i 3000 $cm^{-1}$ è una importante zona diagnostica dovuta al raggruppamento di atomi OH, soprattutto per i fillosilicati.

Nella tabella 1 sono riportati i valori di assorbimento IR dei principali fillosilicati del suolo raggruppati per tipologie TO (1:1), TOT (2:1) e TOTO (2:1:1), nonché per ossi-idrossidi di ferro e alluminio. Nella prima colonna sono elencate le bande di assorbimento IR di stiramento dei legami OH. Molti degli assorbimenti risultano essere ravvicinati tanto che possono apparire molto sovrapposti o costituire l'uno la spalla (*shoulder*) di quello adiacente. Per tutti i minerali le imperfezioni del reticolo o le sostituzioni isomorfe possono dare

variazioni rispetto ai valori riportati di alcune unità di frequenza in $cm^{-1}$ o/e bande allargate che possono risultare meno intense e pertanto meno visibili o tradursi in spalle di quelle adiacenti. Nella seconda colonna sono riportati gli assorbimenti di stiramento di legame, e nella terza colonna, gli assorbimenti di deformazione.

*Tabella 1. Assorbimenti dei principali fillosilicati del suolo (i= intenso, m= media intensità, d = debole, s= spalla).*

| | | | |
|---|---|---|---|
| *Fillosilicati dimorfici o di tipo TO o 1:1* | | | |
| Caolinite | 3693 (i); 3667 (-i); 3652 (-i); 3620 (i) | 1102 (i); 1032 (i);1008 (i); 937 (s); 913 (i); 793 (d); 754 (d) | 695 (m); 648 (d); 607 (ds); 540 (i); 473 (i); 432 (m) |
| Halloysite 0.7 nm | 3695 (i); 3669 (d); 3651 (d); 3624 (i) | 1120 (ms); 1092 (is); 1034 (i), 1011 (is); 940 (ds); 913 (i); 797 (d); 752 (d) | 690 (m); 649 (d); 608 (ds); 563 (ms); 540 (i); 472 (i); 433 (m) |
| Halloysite 1.0 nm | 3695 (i); 3668 (d); 3650 (d); 3623 (i) | 1625 (d); 1120 (ms); 1095 (ms); 1033 (i); 940 (ms); 914 (i); 794 (d); 753 (d) | 692 (d); 651 (d); 607 (ms); 541 (i); 472 (i); 433 (d) |
| Serpentino | 3690 (i); 3656-3650 (ds); 3560 (ds) | 1082 (i); 1015 (ms); 960 (i) | 688 (ds); 611 (i); 583 (m); 560 (m); 486 (ds); 461 (i)); 448 (i); 436 (i) |
| *Fillosilicati trimorfici o di tipo TOT o 2:1* | | | |
| Pirofillite | 3678 (i) | 1120 (m); 1068 (i); 1049 (i); 948 (m) | 578 (m); 539 (i); 517 (m); 482 (i); 461 (m) |
| Talco | 3680 (i) | 1043 (i); 1018 (i) | 669 (i); 534 (m); 465 (i); 452 (i); 426 (m) |
| Muscovite | 3663 (m); 3624 (i) | 1068 (m); 1023 (i); 988 (i); 912; 876 (m); 830 (m); 750 (m) | 557 (m); 531 (i); 477 (i) |
| Biotite | 3665 (m); 3548 (i); 3430-3400 (lm) | 1000 (i) | 462 (i); 449 (m) |
| Flogopite | 3708 (m); 3666 (m); 3570 (m); 3430 (ld) | 1000 (i); 963 (i); 904 (m); 811 (m) | 688 (m); 613 (m); 520; 463 (i); 448 (i) |
| Illite | 3643 (m); 3622 (i) | 1080 (m); 1022 (i);; 912 (m); 875 (m); 830 (m); 752 (m); 692 (m) | 561 (m); 523 (i); 475 (i) |
| Montmorillonite | 3642 (s-i); 3624 (i); 3420 (m); 3225 (m) | 1630 (m); 1038-1026 (i); 915 (m); 845-835 (m) | 522 (m); 467 (i) |
| Vermiculite | 3710 (li); 3670 (m); 3610 (m); 3400 (i); 230 (m) | 1625 (m); 1000 (i) | 522 (m); 463 (i); 449 (i) |
| *Fillosilicati tetramorfici o di tipo TOTO o 2:1:1* | | | |
| Clorite idrata | 3580 (i); 3440 (i) | 1170 (m); 1080 (m); 1000 (i); 963 (m) | 660 (i); 524 (m); 461 (i); 451 (i) |
| Talco-Clorite | 3670 (sd); 3565 (i); 3420 (i) | 1008 (i); 986 (i); 952 (m); 821 (m); 756 (m) | 660 (i); 551 (m);; 460 (i); 450 (i); 439 (i) |
| *Ossidi e idrossidi* | | | |
| Brucite | 3698(i) | | 569 (m); 482 (m) |
| Goethite | 3140-3100 (m) | 1115 (m); 900-800 (i); 798 (m) | 673 (m); 461 (m); 428 (m) |
| Lepidocrocite | 3140-3100 (m) | 1018 (m); 890 (m); 743 (m) | 477 (m); 461 (m); 427 (m) |
| Maghemite | | 1036 (m); 735 (m) | 696 (m) ; 636 (m); 586 (m); 558 (m); 476 (m); 460 (m); 425 (m) |

# VII. IMPREGNAZIONE IN RESINA DI CAMPIONI DI SUOLO E PREPARAZIONE DI SEZIONI SOTTILI PER MICROSCOPIA OTTICA

## 1. Principi

La metodica riportata illustra le principali fasi di lavorazione per l'impregnazione in resina di campioni indisturbati di suolo e per la preparazione di sezioni sottili, da analizzare mediante l'applicazione di tecniche microscopiche (OM), submicroscopiche (SEM) e microanalitiche (EDS/WDS).

Le principali fasi della metodica illustrata consistono in:

- raccolta di campioni indisturbati
- disidratazione del campione
- impregnazione con resine poliesteri o epossidiche
- taglio, lappatura (abrasione) e lucidatura del blocco (suolo+resina) polimerizzato
- montaggio su vetrino da microscopia, taglio, spianatura (rettifica), lappatura e lucidatura della sezione sottile

## 2. Apparecchiature e materiali

*Per il campionamento:*
2.1 scatole di Kubiena
2.2 gesso da dentista
2.3 resina epossidica
2.4 trowel o coltello
2.5 scotch carta
*Per la disidratazione del campione:*
2.6 stufa termostatata regolabile a +40 °C
2.7 acetone ($CH_3COCH_3$)
2.8 zeolite
*Per l'impregnazione:*
2.9 fogli di alluminio
2.10 buste di plastica trasparenti
2.11 camera da vuoto
2.12 resina epossidica
2.13 resina poliestere
2.14 acetone ($CH_3COCH_3$)
2.15 indurente (catalizzatore+accelerante)
*Per la lavorazione del blocco polimerizzato e della sezione sottile:*
2.16 troncatrice provvista di lama diamantata
2.17 rettificatrice
2.18 macchina lappatrice
2.19 carte abrasive a diversa grana (da molto grossa a molto fine)
2.20 polveri abrasive
2.21 vetrini da microscopio

**3.Procedimento**

*3.1 Raccolta del campione indisturbato*

La tecnica di campionamento indisturbato viene scelta in base alle caratteristiche del suolo da campionare e può variare a seconda che si tratti di (a) suoli friabili, (b) suoli duri, (c) suoli sciolti (FITZPATRICK, 1984; MURPHY, 1986).

a) Per suoli friabili possono essere impiegate le scatole di Kubiena. Si tratta di scatole metalliche, spesso in alluminio, con i bordi affilati da un lato, dotate di fondo e coperchio removibili. Comunemente hanno dimensione di 10x5x3.5 cm, ma le dimensioni indicate possono essere variate a seconda dell'attrezzatura di cui si dispone e del programma di lavoro (JONGERIUS e HEINTZBERGER, 1975; FITZPATRICK, 1993).

Inserire la scatola nel suolo da campionare esercitando una continua e graduale pressione con la mano e rimuovendo, con l'aiuto del *trowel* o di un coltello, il suolo in contatto con le sue superfici esterne. Rimuovere il suolo in eccesso, chiudere con il coperchio, sigillare il campione con scotch carta.

Indicare con pennarello indelebile i riferimenti del campione (profilo, orizzonte, profondità) e l'orientazione (*top*).

Per suoli troppo secchi è consigliabile inumidire delicatamente il campione con acqua prima di sigillarlo per evitare rotture durante il trasporto.

Avvolgere il campione in fogli di alluminio o in buste di plastica per prevenirne l'essiccamento durante la conservazione.

b) Per suoli duri che impediscono la penetrazione della scatola nel profilo è opportuno prelevare direttamente aggregati di suolo; sigillarli con nastro adesivo e siglarli.

c) Per suoli sciolti come i suoli sabbiosi, o scheletrici e/o organici o di recente lavorazione è necessario operare una pre-impregnazione in campo con gesso da dentista a presa rapida o con resina epossidica.

*3.2 Disidratazione del campione*

La rimozione dell'acqua dal campione, necessaria perché si possa successivamente realizzare la completa impregnazione del campione, viene effettuata mediante due procedure:

a) disidratazione del campione in stufa: il campione viene posto in stufa a 40 °C per alcuni giorni dopo aver rimosso il coperchio della scatola di Kubiena o dopo aver sollevato lo scoth carta che lo sigilla.
b) saturazione del campione con acetone: in suoli caratterizzati dalla presenza di minerali espandibili (ad esempio smectiti) e/o da elevati contenuti di sostanza organica, il trattamento in stufa potrebbe modificare la struttura del suolo; in tali casi si preferisce eliminare l'acqua sostituendola gradualmente con acetone. Il campione viene posto in buste di plastica ed avvolto in fogli di alluminio in modo da realizzare dei piccoli contenitori e saturato con miscele acqua-acetone a crescente concentrazione di quest'ultimo (MURPHY, 1986; FITZPATRICK, 1993). Per rimuovere definitivamente l'acqua dalla miscela si può utilizzare della zeolite.

*3.3 Impregnazione con resine*

Per l'impregnazione vengono utilizzate (a) resine sintetiche poliesteri o (b) epossidiche, a seconda della natura del materiale da includere e del modo con cui l'acqua è stata rimossa dal campione (FITZPATRICK, 1984; MURPHY, 1986).

Le resine poliesteri sono molto viscose e, pertanto, vanno, generalmente, diluite con acetone. Alla miscela resina+acetone deve essere aggiunto un indurente, costituito da due sostanze, un

catalizzatore ed un accelerante, aggiunti alla resina separatamente. In commercio sono disponibili vari tipi di resine poliesteri e di indurenti (FITZPATRICK, 1984; MURPHY, 1986). Le quantità di resina, diluente ed indurente devono essere stabilite in funzione dei prodotti utilizzati ed in modo tale da far sì che la fase di indurimento abbia inizio dopo la completa impregnazione del campione (JONGERIUS ED HEINZBERGER, 1975).
Le resine epossidiche sono più costose delle poliesteri, ma hanno il vantaggio di essere meno tossiche. Le resine epossidiche non si miscelano con acetone e, quindi, non possono essere utilizzate per l'impregnazione di campioni disidratati con acetone (SMART e TOVEY, 1982). La resina epossidica viene addizionata di un diluente specifico per il tipo di resina impiegata e, come per la resina poliestere, di un indurente.
La miscela resina+diluente+indurente viene versata delicatamente lungo le pareti del contenitore in cui è stato posto il campione ed in modo che la penetrazione nel campione avvenga dal basso verso l'alto per capillarità. Il campione sommerso di resina viene messo in camera da vuoto per una notte per favorire la penetrazione della resina. Successivamente, porre il campione sotto cappa a ventilazione, fino alla completa polimerizzazione della resina.
L'impregnazione del campione può essere realizzata in appositi impianti di impregnazione costituiti da un contenitore, nel quale viene posto il campione, collegato ad un serbatoio contenente la resina e ad una pompa da vuoto.
In campioni impregnati con resina poliestere il livello della miscela resina+diluente+indurente si abbassa progressivamente con l'evaporazione dell'acetone. E' quindi necessario aggiungere altra resina per mantenere il campione sommerso.

*3.4 Lavorazione del blocco polimerizzato e della sezione sottile*
Dopo la polimerizzazione della resina, i blocchi (suolo+resina) ottenuti vanno sezionati, secondo l'orientazione desiderata, con l'impiego di una troncatrice fornita di lama diamantata.
Il blocco sezionato và poi spianato e lappato in modo da rendere uniforme e liscia la superficie del campione.
L'operazione può essere fatta a mano o meccanicamente con apposite macchine lappatrici (FITZPATRICK, 1984; MURPHY, 1986), utilizzando polveri o carte abrasive a grana progressivamente più fine. Durante l'operazione il campione deve essere lubrificato con oli (ad esempio isoparaffina), poiché l'acqua potrebbe causare l'espansione della frazione argillosa e danneggiare il campione.
Per la preparazione di sezioni sottili, incollare, impiegando resina epossidica leggermente riscaldata, il blocco spianato e lappato ad un vetrino da microscopio. Fare attenzione ad incollare il blocco al vetrino dal lato della superficie lisciata. Porre il blocco incollato al vetrino sotto pressione, applicando pesi o presse in modo da distribuire la pressione uniformemente sul campione.
Il blocco aderente al vetrino viene ulteriormente sezionato con la troncatrice, spianato mediante l'utilizzo di speciali macchine rettificatrici, lappato, come precedentemente indicato, fino ad uno spessore di circa 30 µm, e lucidato con spazzole e polveri speciali.
Lo spessore finale di circa 30 µm viene raggiunto quando i granuli di quarzo del campione appaiono bianchi se osservati a luce incrociata polarizzata.

**4. Analisi dei campioni impregnati e delle sezioni sottili**
Blocchi impregnati e sezioni sottili possono essere analizzati con un ampio numero di tecniche di indagine. Possono essere osservati direttamente ad occhio nudo, o, con ingrandimenti via via maggiori, con l'impiego del microscopio ottico (OM) e dei microscopi elettronici (SEM, TEM, HRTEM), e analizzati con sistemi di microanalisi (EDS, WDS).

Nello studio delle sezioni sottili, la complessità delle forme, dei colori, delle caratteristiche e dei fenomeni osservabili ha imposto l'esigenza di adottare precisi codici descrittivi. I diversi ricercatori utilizzano le indicazioni di Brewer (1964), di Bullock et al. (1985), di FitzPatrick (1984, 1993) o di Stoops (2003) a seconda delle scuole da cui essi provengono.

**5.Note**

Non esiste un'unica metodologia di preparazione di blocchi impregnati e sezioni sottili di suolo. La scelta del metodo deve tenere conto delle caratteristiche fisiche e chimiche del suolo, dello scopo della ricerca, delle apparecchiature disponibili e del tempo che può essere impiegato per la preparazione dei campioni. Una illustrazione esaustiva delle tecniche, delle resine impiegate e delle relative problematiche è disponibile in specifici manuali di micromorfologia del suolo (JONGERIUS ed HEINZBERGER, 1975; FITZPATRICK, 1984; MURPHY, 1986; FITZPATRICK, 1993).

**6. Bibliografia**

Brewer, R. 1964. *Fabric and mineral analysis of soils*. Wiley, New York, USA.

Bullock, P., Fedoroff, N., Jongerius, A., Stoops, G., Tursina, T.1985. *Handbook for soil thin section description*. Waine Research Publications.

FitzPatrick, E.A. 1984. *Micromorphology of soils*. Chapman and Hall, London.

FitzPatrick, E.A. 1993. *Soil microscopy and micromorphology*. Wiley, West Sussex, England.

Murphy, C.P. 1986. *Thin section preparation of soils and sediments*. A B. Academic Publ. Berkhamsted, U.K.

Jongerius, A., Heintzberger, G. 1975. *Methods in Soil Micromorphology. A technique for the preparation of large thin sections*. Soil Surv. Pap., N. 10, Soil Surv. Inst. Wageningen, The Netherlands.

Smart, P., Tovey, N.K. 1982. Electron microscopy of soils and sediments: techniques. Claredon Press, Oxford, U.K.

Stoops, G. 2003. *Guidelines for analysis and description of soil and regolith thin section*. M.J. Vepraskas (ed.). Soil Sci. Soc. Am., Inc. Madison, WI.

# VIII. MICROSCOPIA ELETTRONICA A SCANSIONE

**1. Principio**

L'indagine mineralogica condotta con l'impiego del microscopio elettronico a scansione (SEM) è solo qualitativa ed inoltre, in diversi casi, l'identificazione univoca dei minerali presenti in un campione di suolo, richiede l'impiego combinato di più tecniche analitiche.
Il principio di funzionamento di un SEM si basa sulla scansione superficiale di un fascio di elettroni che viene focalizzato, attraverso un sistema di lenti elettromagnetiche, su di un campione minerale. In questo modo il fascio elettronico primario esplora la superficie delle particelle minerali, mediante scansioni lungo i due assi X,Y ad una data frequenza, e determina l'emissione di elettroni secondari. Le radiazioni secondarie sono ricevute da un collettore, amplificate e trasformate da un oscilloscopio in impulsi e raccolti da un sistema di scansione in modo da ottenere un'ottima corrispondenza tra il segnale emesso e l'immagine del campione. L'immagine SEM ottenuta (con gli elettroni secondari) riproduce la topografia del campione e ne permette l'osservazione della morfologia. I minerali del suolo (frammenti di roccia, particelle di sabbia, limo ed argilla) possono essere direttamente osservati fissandoli su supporto di alluminio (*stub*) o devono subire un preventivo processo di disidratazione per aumentare l'emissione di elettroni secondari ed incrementare la conducibilità elettrica del campione. Le osservazioni possono essere anche migliorate impiegando ricopertura dei campioni con carbone o con oro in relazione al tipo di indagine da effettuate. Per le indagini morfologiche collegate con quelle chimiche è opportuno predisporre l'inclusione in resina, il sezionamento e la lucidatura dei campioni, mentre solo per quelle morfologiche è sufficiente un procedimento di preparazione del campione più semplice che consiste nelle seguenti fasi: disidratazione, montaggio e ricopertura. Le immagini al SEM possono essere utilizzate per l'identificazione delle più importanti famiglie di fillosilicati. La metodologia consiste nel mettere a confronto le immagini SEM del campione incognito con quelle disponibili in atlanti o compendi di microscopia o in articoli scientifici dove sono riportate le micrografie SEM più rappresentative dei minerali del suolo (BORST E KELLER, 1969; GILLOT, 1969; DORMAAR, 1974; JACKSON E SRIDHAR, 1974; MURRAY E QUIRK, 1980).

**2. Reattivi**

2.1 Acqua deionizzata
2.2 Metanolo
2.3 Acetone , preparare soluzioni a concentrazione crescente di disidratante (metanolo o acetone) in acqua: 1:3, 1:1, 3:1, 100% di disidratante

**3. Apparecchiatura**

3.1 Microscopio elettronico a Scansione
3.2 Porta campioni di alluminio
3.3 Pasta adesiva a base di carbone o argento
3.4 Metallizzatore (*sputter)* per ricoperture di carbone o di oro.
3.6 Bagno o sonda ad ultrasuoni
3.7 Essiccatori con $CaCl_2$ o gel di silice
3.8 Stufa
3.9 Liofilizzatore
3.10 Apparecchiatura per *critical point drying*

**4. Procedimento**

Per l'osservazione al SEM è necessario l'allontanamento dell'acqua del campione per ottenere immagini rappresentative del minerale oggetto dell'analisi; tale procedimento può essere effettuato mediante liofilizzazione o essiccamento all'aria o in stufa. Durante la disidratazione i materiali argillosi possono subire distorsioni, contrazioni che possono modificare la morfologia del campione e pertanto la disidratazione va effettuata con attenzione. L'immagine ottenuta al SEM utilizzando gli elettroni secondari riproduce la microtopografia del campione e ne rappresenta la morfologia.

La disidratazione mediante la *liofilizzazione* si effettua immergendo la sospensione in acqua contenente il campione (circa 1 o 2 g in 20- 30 ml) in un liquido criogeno e successivamente collocando il campione congelato in una camera sotto vuoto per allontanare l'acqua per sublimazione. I refrigeranti più utilizzati sono l'azoto liquido (-196 °C) ed il propano liquido (-190 °C), entrambi consentono di realizzare il congelamento nel minore tempo possibile. Dopo il congelamento il campione viene rapidamente trasferito all'interno di un'unità ad alto vuoto del liofilizzatore a temperatura più bassa possibile (-150 °C) per poi aumentarla progressivamente fino a portarla a quella ambiente. La liofilizzazione in alcuni campioni come le argille espandibili richiede un tempo di circa 2 o 3 giorni in relazione alla quantità di acqua del campione che deve essere allontanata, in alcuni casi può determinare il verificarsi consistenti modificazioni nella distribuzione della porosità con prevalenza dei macro sui micro pori.

La tecnica del "*critical point dryng*" o essiccamento al punto critico si basa sulla sostituzione dell'acqua contenuta nel campione con anidride carbonica liquida, previo trattamento con un fluido intermedio miscibile quale il metanolo o l'acetone. Tale metodo richiede l'uso di apparecchiature caratterizzate dalla presenza di una camera di reazione a pareti spesse dotata di un sistema di valvole che consente l'ingresso e lo scarico dei fluidi impiegati a temperatura e pressione controllata. Si trasferiscono circa 1-2 g di campione in un bicchiere di vetro e si aggiungono in sequenza soluzioni a concentrazione crescente di disidratante (metanolo o acetone) in acqua (ad esempio soluzioni con rapporto disidratante:acqua di 1:3, 1:1, 3:1, 100% di disidratante). Si lascia il campione immerso in ciascuna soluzione per 6-8 ore, sostituendo il liquido con una pipetta *Pasteur*. Successivamente si introduce il campione nella camera di reazione a circa 10 °C e si consente l'ingresso nella camera della $CO_2$ liquida per alcune ore. Dopo questo tempo si fa defluire parte della $CO_2$ all'esterno facendo attenzione che il campione rimanga sempre coperto dal liquido. Si ripetono le operazioni di riempimento e svuotamento della camera con $CO_2$ liquida due volte al giorno per circa una settimana in modo da essere certi che il fluido disidratante sia stato completamente sostituito dalla $CO_2$. A questo punto si riscalda lentamente la camera di reazione in modo da portare la temperatura al di sopra della temperatura critica della $CO_2$ ($T_c$ = 31.3 °C). e si attende che la temperatura si stabilizzi e si inizia l'evacuazione della camera. Quando la pressione interna alla camera avrà uguagliato quella esterna si interromperà il riscaldamento e si procederà all'apertura della camera ed al prelievo del campione (LAWRENCE ET AL.,1979). Una volta disidratato il campione si procede al montaggio sui supporti di osservazione o portacampioni di alluminio (*stub)*, mediante l'impiego di un adesivo appropriato. Il campione viene direttamente fissato su nastro adesivi o con collanti a base di carbone o argento. I campioni elettricamente non conduttori devono essere ricoperti di solito con oro o carbone, ma anche platino o una lega oro-palladio. La metallizzazione e la ricopertura con carbone del campione vengono effettuate mediante tecniche di *sputtering* e mediante metodiche di evaporazione sotto vuoto.

I dispositivi di *sputtering* sono costituiti da una camera di lavoro e da un sistema di produzione e controllo del vuoto. Nella camera sono presenti, in basso, il tavolino portacampione, raffreddato mediante un sistema esterno di circolazione di acqua, e, in alto, l'elettrodo di metallo per la ricopertura. Un sistema di valvole consente l'introduzione del gas inerte nella camera. Il procedimento prevede l'introduzione nella camera del campione, l'evacuazione della camera, il raffreddamento del campione, l'introduzione del gas, la ricopertura a valori di vuoto stabile di $10^{-1}$ torr e di intensità di corrente di 15-25 mA. Fissate le condizioni operative che consentono di ottenere ricoperture soddisfacenti, si può prevedere con buona approssimazione che esse producano film dello stesso spessore per tutta la durata di vita dell'elettrodo metallico. In molti manuali di istruzione degli apparecchi disponibili in commercio viene riportata una formula che consente di calcolare lo spessore del film di ricopertura sulla base del voltaggio, dell'intensità di corrente e del tempo di *sputtering* applicati. E' anche possibile accessoriare lo strumento con dispositivi di misura dello spessore di ricopertura.

L'evaporazione del carbone avviene ad elevati valori di vuoto ($10^{-5}$ torr) in una camera di evaporazione dove le estremità opportunamente appuntite di due elettrodi cilindrici di carbone o grafite in intimo contatto o semplicemente fibre di carbone fissate alle estremità vengono opportunamente riscaldate mediante passaggio di una corrente elettrica (30 V, 30 A). Le molecole di carbone evaporato formano una nube che ricopre la superficie del campione posto o sulla base della camera di evaporazione o opportunamente esposto su un dispositivo che ne consente la rotazione ed inclinazione continua. E' possibile misurare lo spessore del film ottenuto con un apposito strumento munito di oscillatore a quarzo.

**5. Condizioni strumentali**

Per ottenere immagini al SEM nitide e di buona risoluzione è necessario utilizzare valori ottimali di tensione applicata o voltaggio del filamento, ampiezza del pennello elettronico (formato dello spot) e distanza di lavoro. La tensione applicata consente di ottimizzare il fascio elettronico e quindi migliorare la risoluzioni spaziali, senza perdita di informazioni di dettaglio della superficie osservata. In genere, sono richiesti valori bassi qualora si intenda osservare campioni tal quali, non ricoperti. Se si vuole migliorare la qualità delle immagini è necessario effettuare la ricopertura con oro o carbone per incrementarne la conduttività elettrica e sono necessari valori di tensione elevati se si intende indurre l'emissione di radiazioni X. Può costituire buona regola l'osservazione di un campione minerale ai tre valori di tensione di 5, 15 e 25 kV per confrontare le informazioni ottenute. La scelta dell'ampiezza del pennello elettronico deve tenere conto della dimensione del particolare che si intende osservare, e quindi del valore di ingrandimento al quale viene effettuata l'osservazione, nonché della necessità che il potenziale del fascio primario garantisca l'emissione di una quantità adeguata di segnale. In genere, nel SEM sono presenti dispositivi che provvedono a variare automaticamente il formato dello spot in funzione dei valori di tensione e di ingrandimento ai quali si opera. Per distanza di lavoro si intende la distanza tra la parte terminale della lente obiettivo e la superficie del campione. In teoria, riduzioni della distanza di lavoro consentono di ottenere più elevate risoluzioni spaziali e maggiori ingrandimenti. E', tuttavia, necessario evitare di ridurre eccessivamente tale parametro per evitare che movimenti del campione possano danneggiare l'obiettivo e che il rivelatore venga a trovarsi in una posizione di scarsa efficienza di raccolta degli elettroni emessi dalla superficie del campione. In genere, si consiglia di utilizzare distanze minime di lavoro solo quando si osservano particolari di campioni dalla superficie piana.

## 6. Interpretazione dei risultati

L'identificazione dei minerali del suolo mediante impiego del microscopio elettronico a scansione (SEM) tiene conto della morfologia delle particelle minerali.

*6.1 Minerali del gruppo della caolinite, dell'halloysite e del serpentino*
I cristalli di caolinite presenti nel suolo possono essere identificati per la loro tipica morfologia di lamine tabulari a contorno pseudoesagonale di dimensioni variabili da alcune a molte decine di micrometri. La caolinite contenuta nella frazioni argillose di suoli ben sviluppati mostra cristalli di dimensioni < 2 µm con contorni a volte molto irregolari in relazione al grado di cristallinità di questo minerale. I cristalli di halloysite hanno tipica morfologia tabulare o sferoidale, sebbene esista una varietà notevole di forme sia stata riportata in letteratura (Dixon, 1989). L'halloysite formatasi dall'alterazione di materiali vulcanici può essere caratterizzata da particelle di forma sferica con diametro compreso fra 0.2 e 0.6 µm (DUZGOREN-AYDIN ET AL., 2002). Morfologia fibrosa, o più raramente tubolare, caratterizza il minerale crisotilo del gruppo del serpentino.

*6.2 Minerali del gruppo dell'illite e delle smectiti*
I cristalli di illite presenti nel suolo hanno, in genere, morfologia laminare di pochi micrometri di spessore. Le lamine più sottili hanno di frequente margini irregolari ed estremità incurvate. Morfologia filamentosa caratterizza le illiti diagenetiche. Le smectiti hanno la morfologia tipica dei fillosilicati laminari con cristalli di dimensioni comprese tra 0.1 e 2 µm. La morfologia che si accerta mediante osservazione al SEM dell'argilla è fortemente influenzata dalle modalità impiegate per la disidratazione del materiale. Particolarmente adatta ad ottenere una buona separazione dei cristalli risulta la procedura di liofilizzazione a bassa temperatura. Le micrografie SEM di cristalli di montmorillonite sodio-saturata del Wyoming (Crook County, USA) mostrano ad elevati ingrandimenti, presenza di aggregati di cristalli molto sottili di forma alveolare con superfici laterali irregolari.

*6.3 Palygorskite e Sepiolite*
Entrambi i minerali sono caratterizzati da morfologia fibrosa ed è spesso difficile distinguerli sulla base delle sole osservazioni al microscopio elettronico a scansione. Particolarmente utile per lo studio dei caratteri morfologici di palygorskite e sepiolite è l'impiego del microscopio elettronico a trasmissione.

*6.4 Allofani ed imogolite*
Tenuto conto delle dimensioni molto piccole delle particelle di allofani ed imogolite, nelle indagini finalizzate a caratterizzare dimensioni e forma di questi minerali, la microscopia elettronica a trasmissione trova maggiore impiego di quella a scansione.

*6.5 Ossidi ed idrossidi di ferro e alluminio*
Gli ossidi di ferro, alluminio e manganese sono presenti nel suolo prevalentemente in cristalli molto piccoli (fino a pochi nm), fortemente aggregati e, pertanto, in genere, di difficile osservazione al SEM. Micrografie SEM di cristalli ben risolti sono nella maggior parte dei casi prodotte in seguito all'osservazione di figure pedogenetiche (concrezioni, screziature, etc.), caratterizzate dall'accumulo di ossidi ed ossidrossidi, e di depositi naturali, quali, ad esempio, i depositi bauxitici, vera e propria "miniera" di ossidi di ferro ed alluminio. Le micrografie SEM di noduli bauxitici mostrano presenza di microcristalli di boehmite di

dimensioni inferiori a 0.1 µm accompagnati, nelle microcavità, da cristalli di gibbsite di forma discoidale di dimensione compresa tra 0.5 e 2 µm. Nei noduli si accerta, inoltre, la presenza di cristalli di ematite con morfologia discoidale e dimensioni variabili tra 0.2 a 1 µm o, in alcune cavità, con morfologia esagonale, ma di dimensioni più piccole comprese tra 0.1 e 1 µm, di gibbsite con morfologia tabulare a contorno pseudoesagonale di dimensioni particolarmente elevate (tra 2 e 5 µm ).

## 7. Bibliografia


Borst R.L., Keller W.D. 1969. *Scanning electron micrographs of API reference clay minerals and other selected samples.* Proc. Intern. Clay Conf. Tokyo, Vol.I, Israel Univ. Press, Jerusalem, 871-901.

Duzgoren-Aydin N.S., Aydin A., Malpas J., 2002. *Distribution of clay minerals along a weathered pyroclastic profile, Hong Kong.* Catena 50: 17– 41

Dormaar J.F. 1974. *Scanning electron microscopy as applied to organo-mineral complexes in alkaline extracts of soil.* Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 38: 685-686.

Gillot J.E. 1969. *Study of the fabric of fine-grained sediments with the scanning electron microscope.* J. Sedim. Petrol. 39: 90-105.

Lawrence G.P., Payne D., Greenland D.J. 1979. *Pore size distribution in critical point and freeze dried aggregates from clay subsoils.* J. Soil Sci. 30: 499-516.

Jackson M.L., Sridhar K. 1974. *Scanning electron microscopic and X-ray diffraction study of natural weathering of phlogopite through vermiculite to saponite.* Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 38: 843-847.

Murray R.S., Quirk J.P. 1980. *Clay-water interactions and the mechanisms of soil swelling.* Colloids & Surfaces 1: 17-32.

# IX. MICROSCOPIA ELETTRONICA A TRASMISSIONE

**1. Principio**

Il microscopio elettronico a trasmissione (TEM) è uno stru mento che consente di ottenere molte e complementari informazioni circa i minerali primari e secondari presenti nella frazione argillosa del suolo. Se utilizzato in modalità immagine, esso consente di ottenere una visualizzazione della morfologia e della struttura delle particelle minerali e fornisce informazioni quantitative su di esse (dimensioni, densità, distribuzione, caratteristiche). Se utilizzato in modalità diffrazione, esso consente di ottenere informazioni sulla natura cristallina o sul carattere policristallino delle fasi minerali e di misurarne i parametri reticolari. Infine, la possibilità di associare all'analisi morfologica e strutturale l'analisi chimica elementare condotta con la microsonda EDS o WDS amplia ulteriormente le potenzialità applicative di questa metodologia analitica.

**2. Reattivi**

2.1 Acqua deionizzata
2.2 Acido fluoridrico (HF) [ 40% ($\rho$=1,130)]
2.3 Dicloroetilene

**3. Apparecchiatura**

3.1 Microscopio elettronico a Trasmissione
3.2 Retini di rame o di nylon da microscopia
3.3 Pinzette da microscopia
3.4 Metallizzatore (*sputter)* per ricoperture di carbone e di platino.
3.5 Bagno o sonda ad ultrasuoni
3.6 Stufa termostatata
3.7 Carta da filtro
3.8 Provette monouso
3.9 Supporti di polistirolo
3.10 Ultramicrotomo munito di una lama di diamante

**4. Preparazione del campione**

Il successo dell'applicazione della microscopia elettronica a trasmissione alla caratterizzazione dei minerali argillosi del suolo dipende in larga misura dalla capacità e dall'abilità dell'operatore nel pretrattare il materiale da portare all'osservazione.
Le osservazioni sono comunemente condotte sulle frazioni granulometriche argilla ($\varnothing$ <2 µm) ed argilla fine ($\varnothing$ <0,2 µm) separate dalla terra fine. Per l'esecuzione di tali procedure risulta opportuno l'impiego di materiali monouso e un'attenta pulizia di attrezzature e locali in modo da evitare contaminazioni.
I campioni possono essere preparati seguendo diverse metodologie finalizzate a:

- rendere il campione trasparente al fascio elettronico
- rendere il campione meccanicamente stabile
- evitare il problema del caricamento elettrostatico del campione per effetto dell'irraggiamento da parte del fascio
- minimizzare gli effetti di danneggiamento del campione.

*4.1 Evaporazione di una sospensione di argilla su membrana*

Le particelle di argilla possono essere fatte sedimentare fra le maglie di un retino sopra una sottilissima membrana di sostegno (Figura 1). Il metodo prevede la preparazione di una sospensione acquosa del materiale in esame opportunamente disperso mediante l'impiego di metodi chimico-fisici o fisici (Metodo I). Cura deve essere posta nell'utilizzare sospensioni preparate di recente, per evitare lo sviluppo di microorganismi, e nell'allontanare per dialisi tutti i soluti. La sospensione deve essere opportunamente diluita, in modo da ottenere una uniformità di distribuzione del campione nelle maglie del retino e da evitare che le particelle di argilla si ammassino sul supporto. Di solito si diluisce la sospensione finché non risulta caratterizzata da una debolissima opacità.

Numerosi sono i supporti di osservazione disponibili in commercio e la scelta del tipo deve essere fatta tenendo conto delle caratteristiche del campione e del tipo di indagine che si intende eseguire. I supporti più comunemente impiegati sono costituiti da retini di rame, nei quali un disco centrale e una serie di assi perpendicolari tra loro definiscono maglie separate che facilitano l'orientamento durante la fase di osservazione. Nel caso si intenda condurre indagini microanalitiche (EDS) è essenziale utilizzare retini (per esempio, di nylon) che non interferiscono nella raccolta del segnale. I retini sono ricoperti da una membrana di sostegno sottilissima fatta di sostanze costituite da atomi a basso peso atomico come carbone o Formvar (materiale plastico polivinilico). Una goccia della sospensione di argilla viene depositata su un retino fissato all'estremità di pinzette da microscopia o poggiato su carta da filtro. Il retino viene poi lasciato asciugare all'aria o messo in stufa a 50 °C.

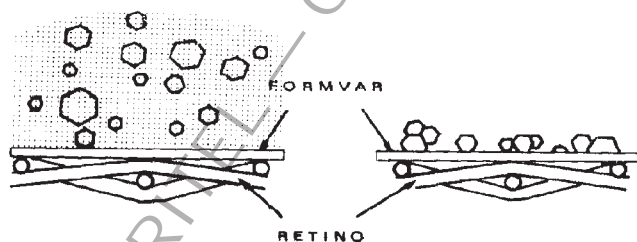



*Figura 1. Schematizzazione della preparazione di un campione di argilla da osservare al TEM per evaporazione di una sospensione acquosa su retino.*

*4.2 Ombreggiatura*

Nello studio di particelle di argilla relativamente sottili, ad esempio nel caso di smectiti e di minerali argillosi interstratificati, il contrasto tra il campione in esame e la membrana di sostegno può risultare insufficiente. In tale caso un migliore contrasto dell'immagine ed un più accentuato rilievo delle superfici può essere ottenuto operando una metallizzazione preliminare del preparato con metalli pesanti sotto vuoto spinto in apposita apparecchiatura. La tecnica, definita ombreggiatura, consente di ottenere informazioni sullo spessore del campione ponendo $h = l \, tg\alpha$, dove h = altezza del campione, l = lunghezza della parte che non risulta metallizzata (*ombra*), $tg\alpha$ = angolo di incidenza sul campione degli atomi del metallo vaporizzato. Con la disponibilità di apparecchiature più moderne, capaci di accentuare il contrasto dell'immagine, la tecnica dell'ombreggiatura, che riduce il potere risolutivo dello strumento, viene sempre meno utilizzata.

*4.3 Replica*

La preparazione della replica di una superficie di materiale argilloso può essere necessaria nel caso si intende osservare campioni sensibili alle condizioni di vuoto spinto o agli effetti termici dovuti all'urto del fascio elettronico. Essa prevede, in analogia con l'ombreggiatura, la metallizzazione con platino della superficie del campione che, successivamente, viene ricoperta con carbone. Dal campione così preparato e sistemato su un supporto di polistirolo viene rimosso il materiale argilloso mediante trattamento con acido fluoridrico concentrato. Il polistirolo viene eliminato per immersione in dicloroetilene (Figura 2). La replica Pt/C lavata con acqua e sistemata su un retino di rame viene poi osservata al TEM.

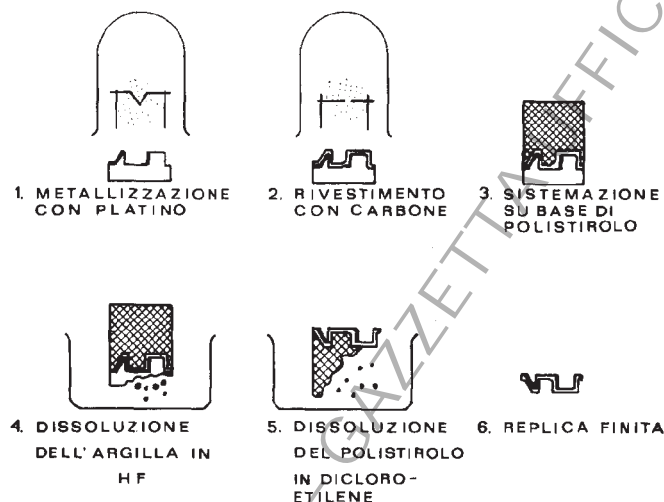



*Figura 2. Schematizzazione delle fasi di preparazione della replica di una superficie di materiale argilloso*

*4.4 Ultramicrotomia*

Consiste nel tagliare, dal campione opportunamente pre-trattato e con l'impiego di un ultramicrotomo munito di una lama di diamante, fette estremamente sottili (sezioni ultrasottili), dello spessore di circa 50 nm, in modo che risultino trasparenti al fascio elettronico. La tecnica, generalmente utilizzata su preparati biologici e su polimeri, è stata applicata con buoni risultati anche nel campo della mineralogia del suolo su preparati teneri e di non elevata durezza. Il campione da osservare viene preliminarmente inglobato in resina secondo le procedure riportate nel Metodo VII per la preparazione di blocchi e sezioni sottili. E' buona norma procedere dapprima al taglio di fette o sezioni semisottili, di alcuni micrometri di spessore, da osservare al microscopio ottico per controllare che l'inclusione sia riuscita e che il taglio all'ultramicrotomo non produca danni al campione e poi procedere al taglio delle fette o sezioni ultrasottili. Queste, per essere osservate al TEM, vanno deposte, per flottazione in acqua, sulla superficie di retini da osservazione e carbonatate. La tecnica offre il vantaggio di creare regioni sottili estremamente ampie, di spessore praticamente costante.

**5. Procedimento**

Nei successivi paragrafi si descrivono i metodi per l'ottenimento al TEM di immagini e di figure di diffrazione, con particolare enfasi alle metodologie applicabili allo studio dei minerali argillosi del suolo.

*5.1 Origine del contrasto delle immagini*

In microscopia ottica, il contrasto di immagine è dovuto alla variazione in assorbimento ottico da punto a punto del campione. In microscopia elettronica gli elettroni, passando attraverso un materiale, subiscono interazioni sia di tipo elastico, sia di tipo anelastico. Gli urti elastici, dovuti essenzialmente all'interazione coulombiana tra elettroni incidenti e nuclei, determinano una variazione a grande angolo della direzione del moto degli elettroni, mentre gli urti anelastici, sia con il nucleo sia con la nube elettronica che lo circonda, causano una perdita di energia del fascio elettronico incidente e la conseguente eccitazione di nuovi stati energetici nel materiale.

Per interpretare le immagini che si ottengono con un microscopio elettronico in trasmissione ed ottenere informazioni sulla morfologia e sulla struttura del materiale in esame, è necessario esaminare nei dettagli il meccanismo di interazione elettrone-materia e correlare le intensità diffuse nelle varie direzioni con la struttura del materiale che le determina.

In microscopia elettronica in trasmissione in campioni sottili le perdite di energia del fascio nel campione sono trascurabili, per cui la diffusione elastica degli elettroni è il più importante tipo di interazione che determina il contrasto di immagine. Non tutti gli elettroni del fascio, dopo aver interagito col campione, possono raggiungere il piano immagine e così contribuire alla formazione dell'immagine stessa. Gli elettroni che raggiungono il piano immagine sono quelli che vengono diffusi entro un angolo minore di quello sotteso dal diaframma di obiettivo.

Possiamo schematizzare l'origine del contrasto in tre tipi: contrasto massa-spessore, contrasto di diffrazione e contrasto di fase.

Il contrasto massa-spessore è dovuto alle regioni più spesse o regioni a numero atomico maggiore di un dato campione che diffondono maggiormente il fascio incidente e danno luogo alle zone più scure dell'immagine. Questo tipo di contrasto è quello che predomina nell'immagine di un materiale amorfo.

Il contrasto di diffrazione appare quando nel campione in esame sono presenti piani reticolari orientati in modo tale da dar luogo ad un intenso fascio diffuso. Quando il fascio di elettroni interagisce con un campione cristallino vi è un'intensa diffusione preferenziale lungo direzioni definite, che genera dei massimi di diffrazione; tali massimi compariranno nelle direzioni determinate dall'equazione di Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

dove d è la distanza fra due piani reticolari e $\theta$ è l'angolo che il fascio incidente forma con i suddetti piani reticolari. Nel microscopio elettronico a trasmissione la visualizzazione di tali massimi di diffrazione (figura di diffrazione) avviene nel piano focale posteriore della lente obiettivo. Quando un cristallo è orientato in maniera tale da generare un intenso fascio diffratto si dice che si è in condizioni di Bragg. Se tale fascio contribuisce alla formazione dell'immagine, passando attraverso l'apertura di obiettivo, il contrasto dell'immagine che ne deriva viene detto contrasto di diffrazione, che, come quello massa-spessore, è un contrasto di ampiezza, in quanto coinvolge solo una variazione dell'ampiezza delle onde diffuse.

Il contrasto di fase è dovuto all'interferenza tra i fasci diffratti da un campione cristallino, tra i quali esiste una relazione di fase costante. Un tipico contrasto di fase ha origine quando due fasci diffratti e il fascio trasmesso passano attraverso il diaframma di obiettivo; essi interferiscono sul piano immagine e danno origine ad un insieme di frange parallele. Geometricamente le frange reticolari rappresentano la proiezione dei piani cristallini sul piano di osservazione.

*5.2 Tecniche di immagine: campo chiaro e campo scuro e alta risoluzione*

Se si inserisce un diaframma nel piano focale posteriore della lente obiettivo, è possibile consentire o impedire ad un particolare fascio diffratto o al fascio trasmesso di contribuire all'immagine. Nel caso in cui solo il fascio trasmesso attraversa il diaframma di obiettivo e forma l'immagine, si parla di immagine in campo chiaro (Figura 3a). Nel caso in cui uno o più fasci diffratti attraversano il diaframma di obiettivo si parla di immagine in campo scuro (Figura 3b).

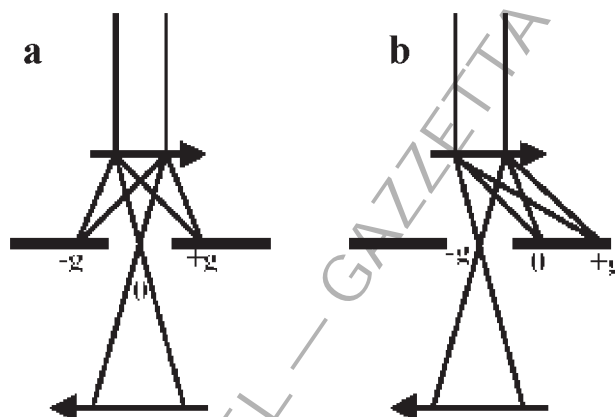



*Figura 3. Contrasto di diffrazione: a) campo chiaro, b) campo scuro*

E' possibile modulare le condizioni di diffrazione inclinando opportunamente il campione. L'uso di un fascio diffratto debolmente eccitato consente di visualizzare locali variazioni della struttura del campione ad elevata risoluzione spaziale.

Se il fascio trasmesso e più fasci diffratti attraversano il diaframma di obiettivo e contribuiscono all'immagine si può osservare, ad elevato ingrandimento, un insieme di frange reticolari prodotte dall'interferenza dei fasci stessi. In ben definite condizioni, la spaziatura di tali frange corrisponde a quella dei piani diffrangenti. Si parla in tal caso di immagine in contrasto di fase (Figura 4).

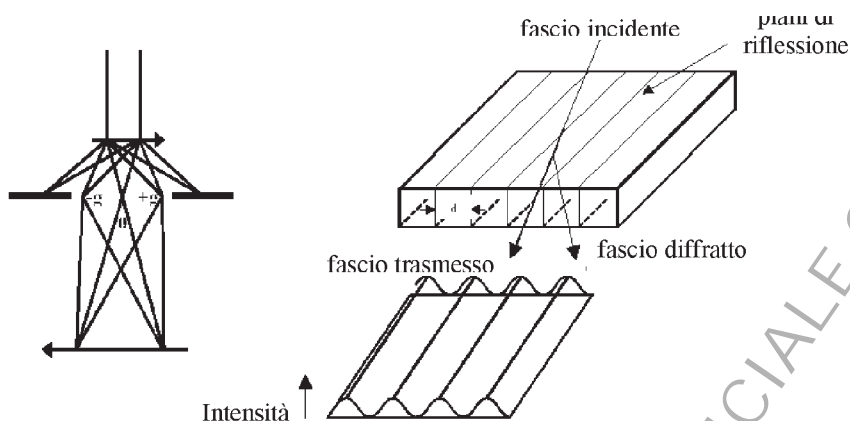



*Figura 4. Contrasto di fase*

*5.3 Tecniche di diffrazione*

Per quanto riguarda la diffrazione, si possono utilizzare due tecniche: quella relativa alla diffrazione da un'area selezionata sul campione (*Selected Area Diffraction* o SAD) e la microdiffrazione (HIRSCH E HOWIE, 1977; REIMER 1989).

Quando si lavora in SAD, si utilizza un diaframma, posto in genere nel piano immagine dell'obiettivo, con il quale si seleziona sul campione la regione di interesse dalla quale si vuole ottenere la figura di diffrazione. Con questa tecnica, non si possono ottenere figure di diffrazione da regioni del campione di diametro inferiore al micron. Ciò è invece possibile con la tecnica della microdiffrazione; in questo caso, eccitando in modo opportuno il sistema di condensazione, si può illuminare un'area di circa 100 nm con un fascio approssimativamente parallelo ($\alpha \approx 10^{-5}$ rad) e la figura di diffrazione ha origine dalla sola area illuminata del campione.

Da una figura di diffrazione è possibile ricavare le seguenti informazioni:

- distanza interplanare d dell'insieme di piani che originano i fasci diffratti;
- indici di Miller di tali piani;
- parametri reticolari della struttura cristallina, ricorrendo alle relazioni tra essi, le distanze interplanari d e gli indici di Miller (hkl).

I campioni reali non sono mai né cristalli ideali, né amorfi ideali, in generale si parlerà di policristallo cioè di un aggregato di grani cristallini disorientati tra loro e con dimensioni variabili.

La figura 5 mostra schematicamente come variano le caratteristiche della figura di diffrazione, quando si considerano campioni policristallini aventi diverso grado di ordine. Se le dimensioni dei grani cristallini sono talmente estese che il fascio interagisce con uno solo di essi, la figura di diffrazione è costituita da punti ed è quella tipica di un monocristallo (Figura 5a). Quando il grado d'ordine è molto esteso, cioè pochi grani cristallini sono presenti nel volume di interazione col fascio elettronico, si ottiene una figura di diffrazione, che è ancora formata da punti, in quanto è data dalla sovrapposizione delle figure di diffrazione di ciascun monocristallo (Figura 5b). Quando il grado d'ordine diminuisce e il numero dei grani nel volume di interazione aumenta, la figura di diffrazione è caratterizzata da una serie di anelli (Figura 5c).

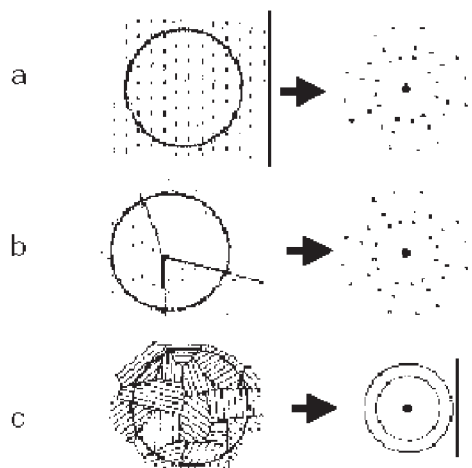



*Figura 5. Diffrazione da un monocristallo (a), da un policristallo con grani estesi, (b), da un policristallo con piccoli grani (c)*

**6. Interpretazione dei risultati**

L'impiego del microscopio elettronico a trasmissione per la definizione della morfologia dei minerali argillosi è stato ampiamente illustrato negli atlanti pubblicati da Beutelspacher e van der Marel (1968) e da Sudo et al. (1981). Informazioni strutturali aggiuntive, fornite dall'analisi delle figure di diffrazione, sono riportate da diversi autori nella monografia di ottica elettronica applicata ai minerali dell'argilla pubblicata dalla Mineralogical Society (GARD, 1971).

*6.1 Minerali del gruppo della caolinite e dell'halloysite*

La caolinite ben cristallizzata, osservata a trasmissione, si presenta sotto forma di lamine tabulari a contorno pseudo-esagonale. La dimensione dei cristalli è piuttosto variabile, sebbene nella maggior parte dei casi oscilla tra 0.5 e 2.0 µm. Lo spessore delle lamine è generalmente > 0.05 µm e, in media, il rapporto tra diametro della lamina e suo spessore è di 6:1. La figura di diffrazione che si ottiene dall'interazione tra il fascio elettronico e le particelle di caolinite ben cristallizzata è sempre caratterizzata da punti con disposizione esagonale. Ad ingrandimenti elevati è possibile osservare la struttura monostrato della caolinite definita da spaziatura basale di circa 0.7 nm.
I cristalli di halloysite hanno morfologia piuttosto variabile. La loro forma più frequente consiste di tubuli sottili, talvolta appiattiti. Nei suoli vulcanici il minerale si presenta sotto forma di particelle sferoidali, generalmente con diametro compreso tra 0.2 e 0.6 µm, caratterizzate da struttura interna costituita da strati cristallini discontinui approssimativamente concentrici e non regolarmente separati.

*6.2 Miche e Smectiti*

Le trasformazioni morfologiche provocate in singole particelle di mica biotite dalla rimozione del potassio strutturale possono essere studiate con l'impiego del TEM. La diminuzione della carica interstrato, dovuta alla presenza di ioni mono e bivalenti idratati, determina, in corrispondenza dei margini del minerale, dove più intensa risulta la sostituzione, sfaldature ed arricciamenti degli strati. Il processo di diffusione del potassio interessa man mano anche gli ioni $K^+$ più interni, con conseguente apertura della struttura cristallina, incremento della

spaziatura basale e formazione di minerali argillosi tromorfici più o meno espandibili (illite, vermiculite, montmmorillonite).
I minerali del gruppo delle smectiti risultano caratterizzati al TEM da una morfologia alquanto varia. Le singole particelle tendono, tuttavia, a formare aggregati con struttura lamellare.

*6.3 Imogolite ed allofane*
L'impiego del microscopio elettronico a trasmissione risulta determinante per l'accertamento della presenza di imogolite nel suolo. La morfologia a fibre dell'imogolite risulta, infatti, evidente dalle micrografie TEM di materiale argilloso separato per dispersione ultrasonica o chimica di campioni di suolo vulcanico o podzolico. Lo spessore delle fibre, spesso orientate parallelamente, oscilla tra circa 10 e 20 nm, con una lunghezza variabile tra le decine ed alcune centinaia di nanometri. Osservazioni condotte ad elevata risoluzione hanno permesso di osservare che le fibre hanno struttura tubolare.
L'allofane consiste di particelle arrotondate, che, osservate ad elevato ingrandimento, sono caratterizzate da una struttura ad anelli concentrici. La figura di diffrazione è essenzialmente caratterizzata da solo due anelli, cui corrispondono le distanze interplanari di 0.33 e 0.225 nm.

*6.4 Ossidi ed idrossidi di ferro*
L'impiego del TEM consente di accertare nel suolo ossidi ed ossidrossidi di ferro, definiti da specifiche morfologie, anche quando presenti in quantità così piccole da non essere evidenziati con altre metodologie analitiche (es. XRD).
L'ematite, di solito, si presenta sotto forma di piccole particelle appiattite, con contorno pressappoco esagonale, ben definito. La figura di diffrazione definita da punti disposti ad esagono è simile a quella dei fillosilicati. Tuttavia, la sua distanza interplanare di 0.25 nm consente di distinguerla dai fillosilicati (d = 0.45 nm).
La goethite tende ad avere morfologia di aghi sottili ed allungati lungo l'asse c, talvolta aggregati a formare strutture di forma stellata.
L'analisi delle figure di diffrazione della goethite, ed in particolare la misura della distanza interplanare $d_{111}$, può fornire informazioni sul grado di sostituzione isomorfa del ferro da parte dell'alluminio nella struttura.
La ferridrite, ossidrossido di ferro a scarso ordine cristallino, si presenta al TEM con forma di particelle sferiche poco definite tendenti a formare aggregati, che danno origine a figure di diffrazione ad anelli diagnostiche.

**5. Bibliografia**

Beutelspacher H., Van der Marel H.W. 1968. *Atlas of electron microscopy of clay minerals and their admixtures.* Elsevier Publ. Co. New York pp.333.
Hirsch P., Howie A. 1977. *Electron Microscopy of Thin Crystals* Krieger Publishing Company Malabar, Florida
Gard J.A. (1971). *The Electron-Optical Investigation of Clays.* Mineralogical Society, London. Pp. 383.
Reimer L. 1989. *Transmission electron microscopy* Springer–Verlag, Berlin, Second Edition.
Sudo T., Shimoda S., Yotsumito H., Acta S. 1981. *Electron Micrographs of Clay Minerals. (Dev. Sedimentol.,* 31). Elsevier, Amsterdam, pp.203.

# X. MICROANALISI

**Oggetto**

Determinazione della composizione chimica locale di minerali mediante Microsonda Elettronica (EMPA). E' un metodo non distruttivo che consente di ottenere informazioni circa l'omogeneità chimica (intesa come distribuzione spaziale degli elementi) di materiali solidi.

**1. Principio**

Un filamento di Tungsteno (∅ ≅ 0.1 mm), riscaldato a circa 2700 °K, può produrre nel vuoto ($10^{-5}$ mmHg) un fascio elettronico. L'interazione elettrone-materia genera segnali (elettroni secondari, retrodiffusi e Auger, raggi X, catodoluminescenza) utilizzabili per avere informazioni sulla morfologia, struttura, composizione chimica e conducibilità elettrica del campione in esame. Il metodo proposto impiega un fascio elettronico focalizzato, di elevata energia, per la produzione di raggi X, caratteristici degli elementi presenti nel campione. La separazione dei contributi X dei diversi elementi è basata sulla legge di Bragg "$n\lambda = 2d \, sen \, \theta$". Interponendo sul cammino dei raggi X emessi un opportuno cristallo analizzatore (Phtalato acido di Tallio o TAP; Pentaeritritolo o PET; Floruro di Litio o LIF) di cui sia noto il valore di $d$ (distanza interplanare di una particolare famiglia di piani reticolari), e noto l'angolo di incidenza $\theta$ dei raggi X sui piani considerati, è possibile determinare la lunghezza d'onda $\lambda$ delle radiazioni X emesse dai diversi elementi presenti nel punto di analisi. I raggi X diffratti dai cristalli analizzatori sono intercettati da rivelatori a scorrimento di gas sigillati. L'analisi chimica condotta mediante microsonda elettronica viene eseguita per confronto con materiali di riferimento (standards) di cui sia nota la composizione chimica e corretta per gli effetti di fluorescenza e assorbimento che si verificano nella matrice incognita.

**2. Apparecchiatura.**

2.1 Microsonda Elettronica costituita da:

a) Sistema di alto vuoto
b) Cannone elettronico
c) Lenti elettroniche
d) Camera del campione
e) Portacampione
f) Spettrometro a dispersione di lunghezza d'onda (WDS)
g) Rivelatori a scorrimento di gas sigillati
h) Catena di conteggio
i) Unità di processo e gestione dati

**3. Materiali di riferimento** (standards).

L'analisi viene eseguita per confronto con materiali altamente omogenei, la cui composizione chimica deve essere nota almeno alla scala di sensibilità della microsonda (2-3%). Tali materiali possono essere composti chimici cristallini, minerali o fasi sintetiche. Essi possono essere preparati in laboratorio o acquistati.

La scelta dello standard è condizionata dalla natura del campione da analizzare. Il confronto deve essere fatto tra materiali simili caratterizzati da un uguale numero atomico medio.

**4. Preparazione del campione**

La preparazione del campione è una delle fasi più importanti per ottenere una buona microanalisi. Il materiale da analizzare non può essere usato tal quale, ma deve essere "preparato" adeguatamente. I campioni devono infatti essere resi perfettamente piani e lucidati. A tal fine, nella maggior parte dei casi, i materiali geologici vengono inglobati in resine epossidiche e sottoposti ad un processo di lappatura e lucidatura con speciali apparecchiature. La prima fase di sgrossatura avviene su speciali dischi abrasivi, mentre la lucidatura finale si effettua su dischi in carta o panno, sui quali vengono spalmate delle paste diamantate, a granulometria decrescente (6 – 3 – 1 – ¼ μm). Nel caso in cui il campione non venga inglobato in resina, esso deve comunque seguire il processo di lucidatura descritto. Spesso si ricorre all'impiego di "sezioni sottili" la cui preparazione è descritta nel metodo VII.

I campioni opportunamente preparati vanno sempre ricoperti di un sottile film di grafite (200 Å) per renderli conduttivi. L'operazione, compiuta attraverso l'uso di speciali evaporatori che permettono la sublimazione della grafite solida, è descritta nel metodo IX.

**5. Prestazioni tipiche della microsonda a raggi X**

Le prestazioni tipiche della microsonda elettronica a raggi X sono riportate in forma schematica nella tabella 1.

*Tabella 1. Prestazioni tipiche di microsonde a raggi X*

| | |
|---|---|
| Tipo di informazione | Qualità e quantità di elementi presenti |
| Elementi analizzabili | Numero atomico (Z) ≥ 4 |
| Risoluzione tra gli elementi | $\Delta Z = 1$ |
| Profondità di emissione del segnale | 0.5 – 8 μm |
| Risoluzione in profondità | 0.5 – 2 μm |
| Risoluzione laterale | 0,5 – 2 μm |
| Analisi della distribuzione degli elementi | Mappature |
| Massima sensibilità analitica | 100 - 1000 mg $kg^{-1}$ |
| Accuratezza dell'analisi quantitativa | 1 – 5 % |
| Precisione dell'analisi | 2 – 3 % |
| Preparazioni campioni e standards | Molto accurata |
| Difficoltà di impiego | Bassa |
| Distruttività dell'analisi | Non rivelabile ad occhio nudo |
| Durata dell'analisi | 2 – 4 minuti |
| Filamento | Tungsteno |
| Potenziali di accelerazione | 5 – 100 kV |
| Corrente di fascio | 20 – 50 nA |
| Vuoto | $10^{-5}$ Torr |

La microsonda elettronica può analizzare di routine, quantitativamente elementi dal Fluoro (Z=9) all'Uranio (Z=92) fino a quantità minime dell'ordine di 100 ppm. E' principalmente utilizzata per lo studio chimico di materiali geologici, sebbene possa essere adoperata anche in altri settori quali le scienze dei materiali, l'archeologia, le ceramiche ed i vetri. Le condizioni analitiche consigliate per lo studio di campioni geologici sono le seguenti:

| | |
|---|---|
| Potenziale di accelerazione | 15 kV |
| Corrente di fascio | 20 nA |
| Elementi analizzabili | F - U |

| | | |
|---|---|---|
| Risoluzione tra gli elementi | $\Delta Z = 1$ | |
| Cristalli analizzatori: | | |
| Phtalato acido di tallio (TAP) | intervallo di utilizzazione | F ÷ P Linee Kα |
| Pentaeritritolo (PET) | intervallo di utilizzazione | Cl ÷Ti Linee Kα |
| Floruro di litio (LIF) | intervallo di utilizzazione | V ÷Zn Linee Kα |

Tali condizioni analitiche tengono conto che i minerali comunemente presenti nel suolo sono silicati generalmente composti da Si, Al, Fe, Mn, Ti, Mg, Ca, Na e K. L'impiego di potenziali di accelerazione di 15 kV e di intensità di corrente del fascio di 20 nA consente l'emissione delle radiazioni X Kα degli elementi citati. Aumenti dell'intensità di corrente del fascio consentono di aumentare l'intensità delle radiazioni X emesse, migliorando sia i limiti di rivelabilità sia l'accuratezza dell'analisi. E' buona norma selezionare l'area su cui eseguire la microanalisi mediante osservazioni preliminari del campione al microscopio ottico a trasmissione.

**6. Procedimento**

Il campione grafitato viene introdotto nella camera portacampioni della microsonda elettronica, si ripristina il vuoto e si accende il fascio elettronico (10 - 200 nA). Si eseguono la centratura e la focalizzazione del fascio. La centratura consente che tutta l'intensità elettronica emessa dal filamento di tungsteno possa giungere sul campione da analizzare. All'uopo speciali sistemi di lenti sono posizionati lungo la colonna elettronica e possono essere impiegati elementi, quali il Carbonio e lo Zirconio, o alcuni minerali, quali il feldspato potassico o il diopside, che colpiti dal fascio elettronico si colorano. Una volta ottenuto un fascio perfettamente circolare (indice di omogenea distribuzione della corrente) questo può essere focalizzato riducendone il diametro ad un valore desiderato. Nel caso di microanalisi puntuale il fascio deve essere caratterizzato da un diametro di circa 2 μm. Nel caso di microanalisi di aree si può defocalizzare il fascio fino a valori del diametro di 100 μm. Per definire e predisporre il file degli elementi da analizzare è buona norma eseguire un'analisi qualitativa preliminare, posizionando il fascio sul campione e facendo ruotare i cristalli analizzatori in modo da ispezionare tutto il range di angoli di incidenza $\theta$ possibili. L'ordine di analisi degli elementi deve essere fissato tenendo conto della possibilità che alcuni possono volatilizzarsi in seguito al riscaldamento del volume di campione investito dal fascio. In tal caso gli elementi suscettibili di volatilizzazione andranno analizzati in via prioritaria in condizioni di defocalizzazione del fascio. Le condizioni di lavoro vanno determinate di volta in volta modulando i diversi parametri finché non si ottiene un buona riproducibilità dell'analisi chimica.

Eseguita l'analisi qualitativa preliminare, si sistema il cristallo analizzatore in posizione di riflessione dell'elemento chimico che si desidera analizzare e si sposta il fascio elettronico sullo standard prescelto per quell'elemento. Anche in questo caso si esegue una operazione di centratura della posizione del cristallo in modo da ottenere la massima intensità di emissione di radiazioni X. Si rileva sul contatore il numero di conteggi o intensità della radiazione X emessa corrispondente alla concentrazione nota dell'elemento considerato. Subito dopo si sposta il fascio sul campione e si rileva il numero di conteggi per lo stesso elemento. La concentrazione apparente dell'elemento nel campione in esame viene stimata utilizzando la relazione:

$$C i_S / \mathrm{Con} i_S = C i_C / \mathrm{Con} i_C$$

dove: $Ci_S$ e $Ci_C$ sono la concentrazione dell'elemento *i*, rispettivamente nello Standard e nel Campione e $Coni_S$ e $Coni_C$ sono i conteggi dell'elemento *i*, rispettivamente nello Standard e nel Campione.
Ripetendo tali operazioni per tutti gli elementi individuati nell'analisi qualitativa preliminare, si ottiene un'analisi quantitativa apparente del campione.

**7. Correzioni dei risultati**

L'intensità della radiazione X caratteristica emessa da un generico elemento chimico non può essere direttamente correlata alla concentrazione dell'elemento nel volume bombardato dal fascio elettronico, a causa dell'influenza che numerosi altri fattori esercitano su tale parametro. In particolare, la radiazione X che si genera nel volume di campione bombardato dal fascio elettronico, può subire processi di riassorbimento da parte del campione o, se di energia particolarmente elevata, può dar luogo a fenomeni di fluorescenza secondaria, inducendo l'emissione di radiazioni X da parte di elementi di minore numero atomico. E', pertanto, necessario prendere in esame tali fattori e introdurre nei calcoli dei fattori di correzione della concentrazione apparente dell'elemento per poterne valutare la concentrazione reale.
A tale proposito sono stati messi a punto diversi procedimenti di correzione dei resultati dell'analisi condotta con la microsonda elettronica tra i quali i più usati sono il metodo ZAF ed il programma PAP. Il metodo ZAF è una procedura matematica le cui correzioni tengono conto dell'influenza del numero atomico (Z), dell'assorbimento (A) e della fluorescenza (F) sull'intensità dei raggi X emessi (PHILIBERT, 1968). Il programma PAP, acronimo derivato dalle iniziali dei due autori (POUCHOU E PICHOIR, 1985), è un modello generale per calcolare l'intensità dei raggi X prodotti in microanalisi. Può essere applicato ad un ampio range di energia delle radiazioni X (100 eV – 10 KeV) e in un ampio intervallo di potenziali di accelerazione (1 – 40 KeV).
I software ZAF e PAP sono forniti direttamente dalle ditte produttrici di microsonde elettroniche.

**8. Limiti di rivelazione**

Il limite di rivelabilità di un elemento analizzato mediante microsonda elettronica è funzione dello spettro X caratteristico dell'elemento e della natura del campione. Le condizioni più favorevoli si hanno quando l'elemento emette radiazioni X caratteristiche di elevata energia ed il campione è caratterizzato da un basso numero atomico medio. In queste condizioni gli effetti di assorbimento sono minimizzati ed ottimo è il rapporto picco/fondo.
Il limite di concentrazione rivelabile può essere calcolato per un dato elemento in funzione della corrente di fascio. Valori minimi di concentrazione rivelabile ($C_{min}$) cui ci si può riferire nella pratica sono riportati di seguito:

| | | |
|---|---|---|
| per $Z > 22$ | $C_{min}$ | = 100 ppm |
| $10 < Z < 22$ | “ | = 1000 ppm |
| $Z < 10$ | “ | = da 0.1 ad 1% |

Questi limiti possono essere ridotti selezionando opportunamente le condizioni analitiche sperimentali.

**9. Bibliografia**

Philibert J., Tixier R. 1968. *Quantitative Electron Probe Microanalysis*. NBS, Special Publication n° 298, 13.
Pouchou J.L., Pichoir F. 1984. *A new model for quantitative X-ray microanalysis*. Rech. Aérosp., 3.

# XI. MICROSCOPIA DI FORZA ATOMICA

**1. Principio**

Il microscopio di forza atomica (AFM) impiega una sottile punta di silicio che scorre sulla superficie di un campione muovendosi lungo i tre assi cartesiani mediante un movimento indotto da un meccanismo piezoelettrico. Un sistema di servocontrollo consente di tenere la punta in condizioni di "forza costante" o di "altezza costante". Nella misura a "forza costante", le variazioni in altezza provocano la deflessione di un fascio laser che vengono recepite da un fotoanalizzatore e convertite in una tensione che rappresenta il risultato della misura. Il risultato consiste nella produzione di una matrice di punti tridimensionale (x, y, z) corrispondente alla superficie del minerale oggetto di scansione. Le prime due coordinate forniscono informazioni monodimensionali dell'oggetto, la terza fornisce la misura delle altezze. Il microscopio AFM trova applicazione per lo studio della morfologia dei minerali primari e secondari del suolo anche in scala di dimensioni atomiche. La maggior parte degli AFM lavora in atmosfera ambiente o con il sistema punta/campione immerso in un liquido con il grande vantaggio di poter osservare i campioni senza necessità di pretrattamenti. Inoltre è in grado di operare in azoto, in UHV e di analizzare superfici di minerali sia conduttori che isolanti. Oltre allo studio morfologico il microscopio di forza atomica (AFM) consente di effetture misure di spessore delle particelle con risoluzione nanometrica oltre che eseguire studi di dettaglio di fenomeni e processi di abrasione, adesione, pulizia, corrosione, incisione, fotolitografia, attrito, lubrificazione ecc., riguardanti le superfici di composti minerali.

**2. Reattivi**

2.1 Acqua deionizzata
2.2 Acetone: reattivo puro per analisi
2.3. Soluzione acida di HCl 0.01 M
2.4 Soluzione basica di NaOH 0.01 M

**3. Apparecchiatura**

3.1 Microscopio di forza atomica
3.2 Agitatore
3.3 Supporti di mica muscovite, quarzo, policarbonato o grafite
3.5 Bilancia analitica o tecnica a tre cifre decimali
3.6 Bagno o sonda ad ultrasuoni
3.7 Essiccatori
3.8 Pompa a vuoto
3.9 Piastra riscaldante
3.10 Micropipetta

**4. Procedimento**

I campioni minerali vengono fatti disperdere (pochi mg) in un mezzo liquido, generalmente da 20 a 40 ml di $H_2O$ deionizzata o acetone o una miscela dei due liquidi. La sospensione viene dispersa con l'impiego degli ultrasuoni. Può essere opportuno controllare il pH della sospensione con una soluzione acida o alcalina a bassa concentrazione per garantire un'ottimale dispersione delle particelle. Se, infatti, il punto di carica zero (*PCZ*) delle superfici minerali è molto diverso dal valore del pH del mezzo liquido le particelle, assumendo una determinata carica di superficie, tendono a respingersi ed a mantenere lo stato disperso. Ottenuta una sospensione stabile, si preleva con una pipetta una aliquota di

campione dal contenitore e si deposita una o due goccie sul supporto specifico per le osservazioni con l'AFM. Il supporto può essere riscaldato leggermente a 50-60 °C o lasciato 24 ore a temperatura ambiente per permettere l'allontanamento del solvente.

**5. Condizioni strumentali**

Le immagini che sono ottenute con il microscopio di forza atomica dipendono oltre che dalla modalità di uso, dal tipo di punta, dal controllo dei parametri del sistema piezoelettrico e dal tipo di materiale del supporto portacampione

Le modalità di uso dello strumento si differenziano in base al tipo di interazione della punta con la superficie del campione. Gli AFM possono essere impiegati in modalità: (i) *repulsive* o *contact* (se la punta tocca effettivamente il campione, ossia la distanza tra punta e campione è inferiore alla dimensione media di un raggio atomico), (ii) *attractive* o *no contact* se, pur essendo prossima alla superficie del campione, la punta non lo tocca effettivamente e (iii) *tapping* nel caso in cui la punta esplora il campione in modo da avere un contatto discontinuo determinato da una successione regolare di movimenti oscillatori. Nell'AFM tipologie differenti di forze che si stabiliscono tra campione e punta possono essere impiegate per produrre immagini. Nella modalità *no contact* (con distanze tra punta e campione superiori a 1 nm) le immagini sono prodotte da forze di van der Waals, o da forze elettrostatiche, magnetiche e capillari. Nella modalità *contact* prevalgono le forze di repulsione ionica. Oltre a tali forze particolarmente importante ai fini di un'analisi completa e dettagliata del campione è la forza di attrito che agisce tra punta e superficie. Oltre ad essere un indicatore delle proprietà del campione, l'attrito o "forza laterale" o "deflessione laterale" fornisce informazioni circa le modalità di interazione tra punta e superficie.

In modalità *contact* la punta poggia sul campione in seguito all'azione esercitata dal sistema piezoelettrico sulla leva che alloggia la punta. Le forze elettrostatiche che agiscono sulla punta sono di tipo repulsivo ed hanno un valore medio di $10^{-9}$ N. La deflessione della microleva è misurata e confrontata con il valore atteso. Se la deflessione misurata è diversa dal valore atteso il sistema di servocontrollo esercita una tensione sul sistema piezoelettrico in modo che, allontanando o avvicinando la punta dalla superficie, si ripristina il valore atteso della deflessione. La tensione applicata al sistema piezoelettrico è una misura del profilo della superficie del campione. L'immagine finale si ottiene esprimendo questa tensione in funzione della posizione relativa del campione (immagine in deflessione).

Le forze di menisco e altre forze attrattive possono essere neutralizzate operando con il sistema punta/campione immerso in un liquido. Questa configurazione consente di eliminare le forze di capillarità e di ridurre le forze di van der Waals. Essa, inoltre, consente l'impiego dell'AFM nello studio dei processi che avvengono all'interfaccia solido/liquido. I limiti d'uso principali di questa configurazione risiedono nella possibile reazione tra liquido e campioni da osservare.

La modalità *no-contact* prevede che tra punta e superficie del campione rimanga sempre una distanza compresa tra 5 e 15 nm. Le forze di van der Waals che agiscono tra la punta ed il campione sono valutate quantitativamente e in base a tale misura viene prodotta un'immagine microtopografica del campione. Le forze misurate in questa modalità sono sostanzialmente più deboli di quelle misurate in modalità *contact*. Per questo motivo alla punta viene applicata una piccola oscillazione e le deboli forze in gioco vengono misurate analizzando i cambiamenti in ampiezza, fase e frequenza delle oscillazioni della punta.

La modalità *tapping* rappresenta un perfezionamento della modalità *no-contact* in cui è affinata l'oscillazione applicata alla microleva che sostiene la punta. Questa modalità consente di produrre immagini microtopografiche di elevata risoluzione anche di campioni le

cui superfici possono essere facilmente danneggiate o non analizzabili con le modalità discusse in precedenza. La modalità *tapping* supera i problemi relativi alle forze di attrito, di adesione ed elettrostatiche che si stabiliscono tra punta e superficie.
La modalità *tapping* viene normalmente impiegata in atmosfera ambiente applicando al *cantilever* una oscillazione prossima a quella di risonanza mediante un sistema piezoelettrico. L'ampiezza della oscillazione della punta, in questo modo, è di circa 20 nm. La frequenza con cui la punta si muove durante la scansione della superficie del campione varia tra 50 e 500 kHz. La misura inizia con la punta non in contatto con il campione. Una volta posta in oscillazione la punta si avvicina progressivamente alla superficie fino a quando non inizia il contatto ciclico. Da tale momento in poi la misura delle variazioni di oscillazione, indotte dalle proprietà di superficie del campione, consente di produrre l'immagine della superficie. Durante la misura l'ampiezza di oscillazione del *cantilever* è mantenuta costante da un sistema di servocontrollo. La frequenza di oscillazione ottimale viene selezionata mediante una appropriata procedura di calcolo in funzione della tipologia del campione e della configurazione di misura.
I microscopi di forza atomica utilizzano, generalmente, tre tipi di punte:
a) la punta normale (*normal tip*), costituita da una piramide schiacciata alta ~3 µm con raggio di curvatura di ~30 nm;
b) la superpunta (*supertip*), prodotta mediante bombardamento elettronico di una punta normale, con conseguente deposizione di materiale carbonioso. La superpunta è più lunga e sottile di una punta normale ed ha anche un migliore raggio di curvatura;
c) le u*ltralever*, commercializzate dalla *Park Scientific Instruments* e prodotte attraverso un processo fotolitografico. Le *ultralever* sono ancora più sottili e lunghe (100 µm) delle superpunte e possono avere raggi di curvatura fino a ~10 nm. Le più diffuse sono la punta standard di nitruro di silicio ($Si_3N_4$) e le punte di silicio.
I parametri del sistema piezoelettrico che possibile variare sono:

- la dimensione della scansione (*scan size*), che agisce sulla risoluzione delle immagini e rappresenta il campo di osservazione del campione.
- l'angolo di scansione (*scan angle*), che permette di controllare l'angolo con cui la punta si muove sulla superficie del campione; è un parametro importante per ridurre la formazione degli artefatti associata alla particolare geometria della punta.
- la velocità di scansione (*scan rate*), che determina il numero di linee che vengono sottoposte a scansione per secondo. Riducendo la velocità di scansione si ottengono immagini di migliore qualità ma aumenta il tempo di interazione tra punta e campione con il rischio che si possano verificare spostamenti delle particelle.
- il limite verticale (*Z limit*), che fissa la variazione verticale di scansione. Per ottenere elevate risoluzioni spaziali è necessario ridurre il più possibile questo parametro.

I supporti portacampione sono di mica muscovite, quarzo, policarbonato o grafite ed hanno i seguenti requisiti: devono possedere superfici piane e regolari; dimensioni più elevate di quelle delle particelle che si vuole osservare; struttura atomica e la microtopografia ben distinguibili da quelle delle particelle in osservazione; totale inerzia chimica; una "forza di attrazione" tale da assicurare l'adesione delle particelle del campione.

**6. Interpretazione dei risultati**

In analogia con la microscopia SEM, l'impiego del microscopio di forza atomica consente di identificare i minerali del suolo sulla base della morfologia delle particelle. In aggiunta, l'applicazione della tecnica AFM permette di misurare con precisione la grandezza dei cristalli con una risoluzione di 0.01-1 nm lungo gli assi x, y e di 0.01 nm lungo l'asse z, e di ottenere informazioni sulla microtopografia di cristalli su una scala che varia tra i 100 nm e i 150 µm. Indagini condotte su sezioni trasversali e l'impiego di *software* per l'analisi delle immagini hanno permesso di distinguere differenze tra pori, microcavità e difetti cristallini di superficie valutabili a pochi nanometri (LIU E HUANG, 1999). In particolare è stata descritta la morfologia laminare della illite e della smectite (BLUM, 1994), la nanomorfologia di cristalli aciculari della goethite con crescita epitassiale di cristalli esagonali di ematite (BARRÓN ET AL., 1997), la morfologia della ematite (BECKER ET AL.,1996; BARRON ET AL., 2003), il meccanismo di accrescimento dei cristalli di illite (KUWAHARA ET AL., 2001), jarosite (BECKER E GASHAROVA, 2001), calcite (DOVE E HOCHELLA, 1993) ed infine la morfologia di minerali poco cristallini dell'alluminio in forma tubulare come la pesudoboehmite e quelli più cristallini con morfologia piramidale come la nordstrandite (COLOMBO ET AL, 1999; 2004).

**7. Bibliografia**

Barrón, V., Gálvez, N., Hochella, M.F., Torrent, J. 1997. *Epitaxial overgrowth of goethite on hematite systhesized in phosphate media: A scanning force and transmission electron microscopy study.* American Mineralogist 82: 1091-1100.

Barrón, V. Colombo C., Fontana F. Violante A., Torrent, J. 2003. *Nanomorphology and surface area of hematites by atomic force microscopy.* Euroclay 2003 10th Conference of the European Clays Groups Association. 25.

Becker, U. Hochella MF, Apra E. 1996. *The Electronic-Structure of Hematite(001) Surfaces - Applications to the Interpretation of STM Images and Heterogeneous Surface-Reactions.* American Mineralogist 81:1301-1314.

Becker U, Gasharova B. 2001. *AFM observations and simulations of jarosite growth at the molecular scale: probing the basis for the incorporation of foreign ions into jarosite as a storage mineral.* Physics and Chemistry of Minerals 28: 545-556.

Blum, A.E. 1994. *Determination of illite/smectite particle morphology using scanning force microscopy.* In CMS Workshop Lectures Vol. 7, Scanning Probe Microscopy of Clay Minerals, K. Nagy and A.E. Blum, eds., The Clay Minerals Society, Boulder, CO, 171-203.

Colombo C., M. Ricciardella, V. Barron, J. Torrent, A. Violante. 1999. *Osservazioni micromorfologiche di ossidi ed ossidrossidi di alluminio mediante microscopia di forza atomica.* Atti del XVII Convegno Naz. Società Italiana Chimica Agraria, Portoferraio. 29 Settembre – 1 Ottobre, 1999, 241-247.

Colombo C., Ricciardella M.R., Di Cerce A., Maiuro L., Violante A. 2004. *Effect of tannate, pH, ageing sample preparation and temperature on the formation and nature of Al-oxyhydroxides.* Clays and Clay Minerals. 52, 722-734.

Dove, P.M., Hochella Jr., M.F. 1993. *Calcite precipitation mechanisms and inhibition by orthophosphate: In situ observation by scanning force microscopy.* Geochimica and Cosmochimica Acta 557: 705-714.

Liu C., Huang P.M. 1999. *Atomic force microscopy and surface characteristics of iron oxides formed in citrate solutions.* Soil Science Society of America Journal 63: 65-72.

**05A03060**

AUGUSTA IANNINI, *direttore* FRANCESCO NOCITA, *redattore*

(G503055/1) Roma, 2005 - Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato S.p.A. - S.

GAZZETTA UFFICIALE
DELLA REPUBBLICA ITALIANA

**CANONI DI ABBONAMENTO ANNO 2005 (salvo conguaglio) (*)**
Ministero dell'Economia e delle Finanze - *Decreto 24 dicembre 2003* (G.U. *n. 36 del 13 febbraio 2004)*

**GAZZETTA UFFICIALE - PARTE I** (legislativa)

| | | CANONE DI ABBONAMENTO | |
|---|---|---|---|
| **Tipo A** | Abbonamento ai fascicoli della serie generale, inclusi tutti i supplementi ordinari: | | |
| | *(di cui spese di spedizione € 219,04)* | - annuale | € **400,00** |
| | *(di cui spese di spedizione € 109,52)* | - semestrale | € **220,00** |
| **Tipo A1** | Abbonamento ai fascicoli della serie generale, inclusi i soli supplementi ordinari contenenti i provvedimenti legislativi: | | |
| | *(di cui spese di spedizione € 108,57)* | - annuale | € **285,00** |
| | *(di cui spese di spedizione € 54,28)* | - semestrale | € **155,00** |
| **Tipo B** | Abbonamento ai fascicoli della serie speciale destinata agli atti dei giudizi davanti alla Corte Costituzionale: | | |
| | *(di cui spese di spedizione € 19,29)* | - annuale | € **68,00** |
| | *(di cui spese di spedizione € 9,64)* | - semestrale | € **43,00** |
| **Tipo C** | Abbonamento ai fascicoli della serie speciale destinata agli atti della CE: | | |
| | *(di cui spese di spedizione € 41,27)* | - annuale | € **168,00** |
| | *(di cui spese di spedizione € 20,63)* | - semestrale | € **91,00** |
| **Tipo D** | Abbonamento ai fascicoli della serie destinata alle leggi e regolamenti regionali: | | |
| | *(di cui spese di spedizione € 15,31)* | - annuale | € **65,00** |
| | *(di cui spese di spedizione € 7,65)* | - semestrale | € **40,00** |
| **Tipo E** | Abbonamento ai fascicoli della serie speciale destinata ai concorsi indetti dallo Stato e dalle altre pubbliche amministrazioni: | | |
| | *(di cui spese di spedizione € 50,02)* | - annuale | € **167,00** |
| | *(di cui spese di spedizione € 25,01)* | - semestrale | € **90,00** |
| **Tipo F** | Abbonamento ai fascicoli della serie generale, inclusi tutti i supplementi ordinari, ed ai fascicoli delle quattro serie speciali: | | |
| | *(di cui spese di spedizione € 344,93)* | - annuale | € **780,00** |
| | *(di cui spese di spedizione € 172,46)* | - semestrale | € **412,00** |
| **Tipo F1** | Abbonamento ai fascicoli della serie generale inclusi i supplementi ordinari con i provvedimenti legislativi e ai fascicoli delle quattro serie speciali: | | |
| | *(di cui spese di spedizione € 234,45)* | - annuale | € **652,00** |
| | *(di cui spese di spedizione € 117,22)* | - semestrale | € **342,00** |

**N.B.:** L'abbonamento alla GURI tipo A, A1, F, F1 comprende gli indici mensili
*Integrando con la somma di €* **80,00** *il versamento relativo al tipo di abbonamento alla* Gazzetta Ufficiale - *parte prima - prescelto, si riceverà anche l'Indice Repertorio Annuale Cronologico per materie anno 2005.*

**BOLLETTINO DELLE ESTRAZIONI**

Abbonamento annuo (incluse spese di spedizione) € **88,00**

**CONTO RIASSUNTIVO DEL TESORO**

Abbonamento annuo (incluse spese di spedizione) € **56,00**

**PREZZI DI VENDITA A FASCICOLI**
(Oltre le spese di spedizione)

| Prezzi di vendita: | | |
|---|---|---|
| | serie generale | € 1,00 |
| | serie speciali (escluso concorsi), ogni 16 pagine o frazione | € 1,00 |
| | fascicolo serie speciale, *concorsi*, prezzo unico | € 1,50 |
| | supplementi (ordinari e straordinari), ogni 16 pagine o frazione | € 1,00 |
| | fascicolo Bollettino Estrazioni, ogni 16 pagine o frazione | € 1,00 |
| | fascicolo Conto Riassuntivo del Tesoro, prezzo unico | € 6,00 |

I.V.A. 4% a carico dell'Editore

**GAZZETTA UFFICIALE - PARTE II** (inserzioni)

| | | | |
|---|---|---|---|
| Abbonamento annuo | *(di cui spese di spedizione € 120,00)* | | € **320,00** |
| Abbonamento semestrale | *(di cui spese di spedizione € 60,00)* | | € **185,00** |
| Prezzo di vendita di un fascicolo, ogni 16 pagine o frazione (oltre le spese di spedizione) | | € 1,00 | |

I.V.A. 20% inclusa

**RACCOLTA UFFICIALE DEGLI ATTI NORMATIVI**

| | | |
|---|---|---|
| Abbonamento annuo | | € **190,00** |
| Abbonamento annuo per regioni, province e comuni | | € **180,00** |
| Volume separato (oltre le spese di spedizione) | € 18,00 | |

I.V.A. 4% a carico dell'Editore

Per l'estero i prezzi di vendita, in abbonamento ed a fascicoli separati, anche per le annate arretrate, compresi i fascicoli dei supplementi ordinari e straordinari, devono intendersi raddoppiati. Per il territorio nazionale i prezzi di vendita dei fascicoli separati, compresi i supplementi ordinari e straordinari, relativi ad anni precedenti, devono intendersi raddoppiati. Per intere annate è raddoppiato il prezzo dell'abbonamento in corso. Le spese di spedizione relative alle richieste di invio per corrispondenza di singoli fascicoli, vengono stabilite, di volta in volta, in base alle copie richieste.

**N.B. - Gli abbonamenti annui decorrono dal 1° gennaio al 31 dicembre, i semestrali dal 1° gennaio al 30 giugno e dal 1° luglio al 31 dicembre.**

Restano confermati gli sconti in uso applicati ai soli costi di abbonamento

**ABBONAMENTI UFFICI STATALI**
Resta confermata la riduzione del 52% applicata sul solo costo di abbonamento

* tariffe postali di cui al Decreto 13 novembre 2002 (G.U. n. 289/2002) e D.P.C.M. 27 novembre 2002 n. 294 (G.U. 1/2003) per soggetti iscritti al R.O.C.